

Röntgenfluoreszenzanalyse zur prozessnahen Analytik von Reduktionsmitteln für den Hochofenprozess

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von

M. Sc. Diana Neubert

geboren in Bad Frankenhausen

Fakultät Chemie – Instrumentelle Analytische Chemie
der
Universität Duisburg-Essen

2013

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von März 2011 bis September 2013 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Schmidt, Fakultät Chemie – Instrumentelle Analytische Chemie, der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation: 04.04.2014

Gutachter:	PD Dr. Ursula Telgheder
	Prof. Dr. Christian Mayer
Vorsitzender:	PD Dr. Holger Somnitz

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Röntgenfluoreszenzanalyse zur prozessnahen Analytik von Reduktionsmitteln für den Hochofenprozess“

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Essen, im November 2013

(Diana Neubert)

Danksagung

Frau PD Dr. U. Telgheder, Fakultät Chemie – Instrumentelle Analytische Chemie der Universität Duisburg – Essen, danke ich herzlich für die Betreuung und die wertvolle Zusammenarbeit während meiner Promotion. Mein Dank gilt PD Dr. U. Telgheder und Prof. Dr. Ch. Mayer für die Übernahme der Gutachten.

Die dieser Dissertation zu Grunde liegenden Arbeiten wurden in den Laboratorien der *ThyssenKrupp Steel Europe AG* unter der Leitung von Herrn Dr. J. Flock in der Zeit von März 2011 bis März 2013 durchgeführt. Herrn Dr. J. Flock danke ich für die Möglichkeit bei der *ThyssenKrupp Steel Europe AG* zu arbeiten.

Herrn Dr. M. Raulf und Herrn Dr. H. Mittelstädt danke ich an dieser Stelle herzlich für die Vorgabe dieses interessanten Themas.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. Janssen für Ihre Betreuung seitens *ThyssenKrupp Steel Europe AG* und Ihre engagierte Unterstützung, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat, für Ihre wertvollen Anregungen, die stete Diskussionsbereitschaft sowie die immer wieder vermittelte Begeisterung an der Analytischen Chemie. Ihr großes Interesse und das mir entgegengebrachte Vertrauen bin ich zu besonderem Dank verpflichtet. Die gewährten Freiheiten und Möglichkeiten waren für mich von größtem Wert.

Des Weiteren gilt mein Dank den Kollegen der FuE – C – O und FuE – C – A. Die stets angenehme Atmosphäre und der kollegiale Umgang miteinander, haben zu sehr viel Spaß und Freude am Arbeiten beigetragen. Besonders danke ich Frau M. Kühn für die Unterstützung bei den Versuchen an der Thermoanalyse und die zahlreichen anregenden Diskussionen. Herrn D. Langbein danke ich für die tatkräftige Unterstützung und Hilfsbereitschaft bei Fragen und Problemen rund um die Röntgenfluoreszenzanalyse.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei Dagmar Hendricks für die Unterstützung meines Promotionsvorhabens, ihre endlose Geduld mit mir und für den emotionalen Beistand während der Dissertation. Weiterhin gilt mein besonderer Dank all meinen Freunden, die die vergangenen Jahre tapfer ertragen haben und dabei das große Ziel nie aus den Augen verloren haben.

Abstract

This work is focusing on the development of a new analytical method for process-oriented analysis of PCI (*pulverized coal injection*) coals and PCI coal mixtures. In order to find a rapid, non-destructive and proven strong analytical procedure, the X-ray fluorescence (XRF) analysis was chosen. The quantification of ash-forming elements and sulfur by using XRF analysis, including subsequent calculation of the oxygen and carbon contents, leads to excellent results in correlation to conventional coal analysis. The experiments showed the functionality of the derived system of equations to quantify the composition (C, H, N, O, S and ash). Furthermore, requirements for the usage of this analysis method in the production process or as process-oriented analytical were met.

An extension to the elemental analysis with XRF analysis is the thermal analysis. Differential Scanning Calorimetry (DSC) has been used for the elemental analysis and for physico – chemical characterization of PCI coals. The results from using DSC showed that determination of the total carbon content will need further research regarding gas atmosphere, calibration and heat capacity. Within this work, it was possible to show that the contents of volatile matter and ash are having a very good correlation to conventional coal analytical methods based on DSC. During the experiments, DSC calibration under synthetic air led only to limited success.

Another aspect of XRF analysis is a possible usage as reception control of delivered coals. Especially for imported coals, the examination is necessary because of the variable quality of the reductant. A procedure based on the comparison of XRF spectra is a fast and efficient method for the identification of the type of coal. The experiments had clearly shown a dependence of the particle size on the intensity of XRF signals. This is having a relevant influence on the identification of coals. Solutions for optimal sample preparation, in order to minimize the effects of particle sizes, were discussed.

Significant advantages of the presented analytical methods of coal characterization, in comparison to the conventional coal analysis, are the reduced test time, a considerably smaller amount of needed equipment and work involved.

Inhaltsverzeichnis

<u>1</u>	<u>EINLEITUNG</u>	<u>1</u>
1.1	KOHLE ALS FOSSILER BRENNSTOFF	2
1.1.1	INKOHLUNG UND KOHLEKLASSIFIZIERUNG	2
1.1.2	MOLEKULARE STRUKTUR VON KOHLEN	4
1.1.3	CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG VON KOHLEN	5
1.2	HINTERGRUND UND PROBLEMSTELLUNG	6
1.3	ZIELSETZUNG	8
<u>2</u>	<u>VERFAHREN ZUR ANALYSE VON KOHLE BEI DER THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG</u>	<u>11</u>
2.1	BESTIMMUNG DER ANALYSENFEUCHTE	11
2.2	BESTIMMUNG VON KOHLENSTOFF, WASSERSTOFF UND STICKSTOFF	12
2.3	BESTIMMUNG DES ASCHEGEHALTES	12
2.4	BESTIMMUNG DES GESAMTSCHWEFELS	13
2.5	BERECHNUNG DES SAUERSTOFFGEHALTES	13
2.6	COULOMETRISCHE WASSERBESTIMMUNG NACH KARL FISCHER	14
2.7	BESTIMMUNG DES BRENNWERTES UND BERECHNUNG DES HEIZWERTES	14
2.8	BESTIMMUNG DES ANTEILS AN FLÜCHTIGEN BESTANDTEILEN	15
<u>3</u>	<u>STAND DER TECHNIK</u>	<u>17</u>
3.1	RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE VON KOHLE	17
3.2	KONZEPTSTUDIE PGNAÄ VON KOHLE	20
3.3	THERMISCHE ANALYSE VON KOHLE	22
<u>4</u>	<u>MESSSTRATEGIE UND EINFLUSSFAKTOREN AUF DIE RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE</u>	<u>25</u>
4.1	GRUNDLAGEN DER RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE	25
4.1.1	RÖNTGENFLUORESZENZSPEKTROMETER	26
4.1.2	WECHSELWIRKUNG ZWISCHEN RÖNTGENSTRAHLUNG UND PROBE	27
4.1.3	MATRIXEFFEKTE	28

4.2	MESSSTRATEGIEN ZUR QUANTITATIVEN ANALYSE VON EINBLASKOHLN UND KOHLENSTAUBMISCHUNGEN	29
4.2.1	VERWENDETE RÖNTGENFLUORESZENZSPEKTROMETER	31
4.2.2	AUSWAHL DER ZU UNTERSUCHENDEN ELEMENTE	33
4.2.3	BESTIMMUNG DER ASCHEBILDNER UND DES SCHWEFELGEHALTES	34
4.2.4	BESTIMMUNG DES WASSERGEHALTES	35
4.2.5	GLEICHUNGSSYSTEM ZUR BERECHNUNG DES KOHLENSTOFF- UND SAUERSTOFFGEHALTES	36
4.2.6	BERECHNUNG DES HEIZWERTES	39
5	<u>EINFLUSS DER PARTIKELGRÖßE AUF DIE RÖNTGENFLUORESZENZSPEKTROMETRISCHE BESTIMMUNG DER AUSGEWÄHLTEN ELEMENTE</u>	41
5.1	VISUELLE BETRACHTUNG UND PARTIKELANALYSE	41
5.1.1	LICHTMIKROSKOPIE	41
5.1.2	PARTIKELFORMEN	42
5.1.3	SCHLUSSFOLGERUNG UND FAZIT DER PARTIKELANALYSE	43
5.2	EINFLUSS DER PROBENVORBEREITUNG AUF DIE RFA	45
5.3	EINFLUSS DER PARTIKELGRÖßE AUF INTENSITÄT UND MAPPING	48
5.4	ANFORDERUNGEN AN KALIBRIERPROBEN	54
6	<u>QUANTITATIVE ANALYSE VON EINBLASKOHLN UND STAUBKOHLN- UND KOHLENMISCHUNGEN</u>	57
6.1	EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG	57
6.2	ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER QUANTITATIVEN ANALYSE VON EINBLASKOHLN UND STAUBKOHLN- UND KOHLENMISCHUNG	58
6.2.1	VALIDIERUNG DER ANALYSEN-METHODE	58
6.2.1.1	Bestimmung der aschebildenden Elemente mittels röntgenspektrometrischer Analyse	58
6.2.1.2	Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze	59
6.2.1.3	Genauigkeit der Elementaranalyse	62
6.2.2	SCHLUSSFOLGERUNG UND VERGLEICH MIT DER ANALYTIK VON KOHLE NACH DIN – VERFAHREN	72

7 FINGERPRINTANALYSE ZUR IDENTIFIZIERUNG VON EINBLASKOHLN UND KOKSKOHLN

7.1	MESSPROGRAMM	77
7.2	ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER FINGERPRINTANALYSE VON EINBLASKOHLN UND KOKSKOHLN	78
7.2.1	PRÄZISION UND RICHTIGKEIT	78
7.2.2	QUALITATIVE ANALYSE VON EINBLASKOHLN UND KOKSKOHLN	84
7.2.3	KORNGRÖßENVERTEILUNG	85
7.3	FEHLERBETRACHTUNG UND SCHLUSSFOLGERUNG DER FINGERPRINTANALYSE VON EINBLASKOHLN UND KOKSKOHLN	87

8 THERMISCHE ANALYSE VON EINBLASKOHLN

8.1	VERBRENNUNG VON KOHLE	92
8.2	SIMULTAN THERMOANALYSE (STA)	93
8.2.1	APPARATIVER AUFBAU DER THERMOANALYSE	94
8.2.2	EINFLUSSPARAMETER	96
8.2.3	AUSWERTUNG DER TG/DSC-KURVEN UND MS-SPEKTREN	97
8.2.4	PEAKFLÄCHE UND UMWANDLUNGSENTHALPIE	98
8.3	EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG	99
8.3.1	KALIBRIERUNG DES DSC – KALORIMETERS	99
8.3.1.1	Temperaturkalibrierung	99
8.3.1.2	Enthalpiekalibrierung	100
8.3.2	DURCHFÜHRUNG DER MESSUNG	100
8.4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER THERMOANALYTISCHEN UNTERSUCHUNG VON EINBLASKOHLN	101
8.4.1	PYROLYSE VON EINBLASKOHLN	101
8.4.2	UNTERSUCHUNGEN DER EINBLASKOHLN UNTER OXIDATIVEN BEDINGUNGEN	103

9 GESAMTDISKUSSION UND AUSBLICK

10 ZUSAMMENFASSUNG

11 LITERATURVERZEICHNIS

12	ANHANG	123
12.1	XRD – UNTERSUCHUNG EINER ASCHE VON EINBLASKOHL	123
12.2	ANALYSENERGEBNISSE FÜR N_{WF} UND H_{WF}	124
12.3	SIEBANALYSE	125
12.4	ELEMENTGEHALTE AUSGEWÄHLTER ELEMENTE DER ASCHEBILDNER UND DES SCHWEFELS IN ABHÄNGIGKEIT DES KORNBANDES	126
12.5	MAPPING	128
12.6	ELEMENTZUSAMMENSETZUNG DER ASCHEBILDENDEN ELEMENTE UND DES SCHWEFELGEHALTES	132
12.7	RFA – ANALYSENERGEBNISSE IM VERGLEICH ZU DER TKSE	133
12.7.1	BERECHNUNG DER ERGEBNISSE MIT DEM GESAMTWASSERGEHALT	133
12.7.2	BERECHNUNG DER ERGEBNISSE MIT DER ANALYSENFEUCHTE	139
12.7.3	HEIZWERTE	143
12.8	QUANTITATIVE BESTIMMUNG MITTELS STA	144

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1:	Modell der Kohlestruktur nach Given [6]	4
Abb. 1-2:	Kohlemodell eines 2 – Komponentensystems [12]	5
Abb. 1-3:	Preisentwicklung von Rohstoffen [18, 19]	6
Abb. 3-1:	Gammapektrum bei Bestrahlung eines 10x10x20cm Graphitblock mit 15MeV Neutronen [57]	20
Abb. 4-1:	Entstehung charakteristischer Strahlung [61]	26
Abb. 4-2:	Vergleich verschiedener Korngrößen und deren Fluoreszenzintensität [79]. Eindringtiefe der Primär-Röntgenstrahlung schraffiert, Austrittstiefe kariert.	29
Abb. 4-3	Elementzusammensetzung der ausgewählten Kohleproben	34
Abb. 5-1:	Unterschiedlich geformte Kohlepartikel (a)	42
Abb. 5-2:	Unterschiedlich geformte Kohlepartikel (b)	43
Abb. 5-3:	Elementgehalte in Abhängigkeit der Schichtdicke der Probe (n = 5)	46
Abb. 5-4:	Elementgehalte [Mass%] in Abhängigkeit des Kornbandes	49
Abb. 5-5:	Mapping der Kohle EBK 1	51
Abb. 5-6:	Mapping der Staubkohlenmischung SKM 2	52
Abb. 5-7:	Abhängigkeit der Konzentration von Al und Ca von PK1 vom Kornband	53
Abb. 5-8:	Kalibrierkurve für die Bestimmung von Al mittels energie – dispersiver RFA	55
Abb. 6-1:	Validierung der RFA – Methoden – Analyse von EBK 1 unter Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes	63
Abb. 6-2:	Validierung der RFA – Methoden – Analyse von EBK 1 unter Berücksichtigung der Analysenfeuchte	64
Abb. 6-3:	Validierung der RFA – Methoden – Analyse von SKM 2 unter Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes	64
Abb. 6-4:	Validierung der RFA – Methoden – Analyse von SMK 2 unter Berücksichtigung der Analysenfeuchte	65
Abb. 6-5:	Vergleich der Heizwerte unter Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes	70
Abb. 6-6:	Vergleich der Heizwerte unter Berücksichtigung der Analysenfeuchte	71
Abb. 7-1:	Chemische Zusammensetzung verschiedener Kohlesorten	76
Abb. 7-2:	Gesamte RFA-Spektren der Koks-kohle KK 5	80
Abb. 7-3:	RFA-Spektren mit der Anregungsbedingung <F-Si> der Koks-kohle KK 5	81
Abb. 7-4:	RFA-Spektren mit der Anregungsbedingung <K-V> der Koks-kohle KK 5	81
Abb. 7-5:	Peakmaxima des Schwefels (n = 10) der Koks-kohle KK 5	82
Abb. 7-6:	Compton – Streupeaks von 7 unterschiedlichen Referenzproben(EBK 1, PK 2, KK 1, KK 2, KK3, KK 4, KK5; siehe Abb. 7-1)	83

Abb. 7-7: Teilchengrößenverteilung der Kokskohle KK 1	85
Abb. 7-8: Teilchengrößenverteilung des Petrolkokes PK 2	85
Abb. 7-9: Teilchengrößenverteilung der Einblaskohle EBK 1	86
Abb. 8-1: Schematische Darstellung der Kohleverbrennung	92
Abb. 8-2: Schematischer Aufbau einer Simultanen Thermoanalyse (TG/DSC) [109]	94
Abb. 8-3: Skimmer – Kopplung STA 409CD – QMS [110]	95
Abb. 8-4: Möglichkeiten der Basislinienfestlegung nach DIN 51007 [104]	98
Abb. 8-5: Pyrolyseversuch mit einer Heizrate von 10K/min	102
Abb. 8-6: Exemplarische Auswertung der TG, DSC und Ionenströme von H_2O^+ und CO_2^+ am Beispiel von EBK 2	103
Abb. 12-1: XRD – Messung einer Einblaskohle-Asche	123
Abb. 12-2: Analysenergebnisse für N_{wf}	124
Abb. 12-3: Analysenergebnisse für H_{wf}	124
Abb. 12-4: Siebanalyse EBK 1	125
Abb. 12-5: Siebanalyse EBK 2	125
Abb. 12-6: Siebanalyse PK 1	125
Abb. 12-7: Mapping der Einblaskohle EBK 2	128
Abb. 12-8: Mapping des Petrolkokes PK 1	129
Abb. 12-9: Mapping der Staubkohlenmischung SKM 1	130
Abb. 12-10: Mapping der Staubkohlenmischung SKM 3	131
Abb. 12-11: Validierung der RFA – Methoden – Analyse von EBK 2 bezogen auf den Gesamtwassergehalt	135
Abb. 12-12: Validierung der RFA – Methoden – Analyse von PK 1 bezogen auf den Gesamtwassergehalt	136
Abb. 12-13: Validierung der RFA – Methoden – Analyse von SKM 1 bezogen auf den Gesamtwassergehalt	137
Abb. 12-14: Validierung der RFA – Methoden – Analyse von SKM 3 bezogen auf den Gesamtwassergehalt	138
Abb. 12-15: Validierung der RFA – Methoden – Analyse von EBK 2 bezogen auf die Analysenfeuchte	139
Abb. 12-16: Validierung der RFA – Methoden – Analyse von PK 1 bezogen auf die Analysenfeuchte	140
Abb. 12-17: Validierung der RFA – Methoden – Analyse von SMK 1 bezogen auf die Analysenfeuchte	141
Abb. 12-18: Validierung der RFA – Methoden – Analyse von SMK 3 bezogen auf die Analysenfeuchte	142

Tabellenverzeichnis

Tab. 1-1: Klassifizierung der Kohleart	3
Tab. 4-1: Messparameter der ausgewählten Elemente	32
Tab. 4-2: Anregungsbedingungen des Spektrometers bezogen auf die zu bestimmenden Elemente	33
Tab. 4-3: Parameter H_{an} und N_{an}	38
Tab. 5-1: Elementgehalte in Abhängigkeit der Feuchte für EBK 1 ($n = 5$)	47
Tab. 6-1: Standardabweichung der Analysenergebnisse	59
Tab. 6-2: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der röntgenfluoreszenzspektrometrischen Methoden zur Bestimmung der ausgewählten Elemente	61
Tab. 6-3: Berechnung des Heizwertes unter Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes und der Analysenfeuchte für EBK 1	69
Tab. 6-4: Berechnung des Heizwertes unter Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes und der Analysenfeuchte für SKM 2	70
Tab. 7-1: Anregungsbedingungen des Spektrometers bezogen auf die zu bestimmenden Elemente	77
Tab. 7-2: Zuordnung der Chi – Quadrate der Proben zu den Kohlesorten	84
Tab. 8-1: Vergleich des Anteils an flüchtigen Bestandteilen	102
Tab. 8-2: Verbrennungsergebnisse für EBK 2	104
Tab. 12-1: Elementgehalte [Mass%] in Abhängigkeit des Kornbandes	126
Tab. 12-2: Elementzusammensetzung der ausgewählten Kohleproben (ICP – OES)	132
Tab. 12-3: Genauigkeit der Ergebnisse für EBK 1 unter Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes	133
Tab. 12-4: Genauigkeit der Ergebnisse für EBK 1 unter Berücksichtigung der Analysenfeuchte	133
Tab. 12-5: Genauigkeit der Ergebnisse für SKM 2 unter Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes	134
Tab. 12-6: Genauigkeit der Ergebnisse für SKM 2 unter Berücksichtigung der Analysenfeuchte	134
Tab. 12-7: Genauigkeit der Ergebnisse für EBK 2, berechnet mit dem Gesamtwassergehalt	135
Tab. 12-8: Genauigkeit der Ergebnisse für PK 1, berechnet mit dem Gesamtwassergehalt	136
Tab. 12-9: Genauigkeit der Ergebnisse für SKM 1, berechnet mit dem Gesamtwassergehalt	137

Tab. 12-10: Genauigkeit der Ergebnisse für SKM 3, berechnet mit dem Gesamtwassergehalt	138
Tab. 12-11: Genauigkeit der Ergebnisse für EBK 2, berechnet mit der Analysenfeuchte	139
Tab. 12-12: Genauigkeit der Ergebnisse für PK 1, berechnet mit der Analysenfeuchte	140
Tab. 12-13: Genauigkeit der Ergebnisse für SKM 1, berechnet mit der Analysenfeuchte	141
Tab. 12-14: Genauigkeit der Ergebnisse für SKM 3, berechnet mit der Analysenfeuchte	142
Tab. 12-15: Berechnung des Heizwertes unter Berücksichtigung des Gesamtwasser- gehaltes und der Analysenfeuchte für EBK 2	143
Tab. 12-16: Berechnung des Heizwertes unter Berücksichtigung des Gesamtwasser- gehaltes und der Analysenfeuchte für PK 1	143
Tab. 12-17: Berechnung des Heizwertes unter Berücksichtigung des Gesamtwasser- gehaltes und der Analysenfeuchte für SKM 1	143
Tab. 12-18: Berechnung des Heizwertes unter Berücksichtigung des Gesamtwasser- gehaltes und der Analysenfeuchte für SKM 3	144
Tab. 12-19: Ergebnisse für EBK 1 der Verbrennungsversuche im Vergleich mit RFA und TKSE	144
Tab. 12-20: Ergebnisse für PK 1 der Verbrennungsversuche im Vergleich mit RFA und TKSE	144

Symbole und Abkürzungen

θ	Beugungswinkel
ρ	Dichte
φ	Einfallswinkel
ν	Frequenz
d	Gitterabstand, Wegstrecke
$I_{0,x}$	Intensität
μ_I	linearer Schwächungskoeffizient
Z	Kernladungszahl
c	Lichtgeschwindigkeit
C_i	Massenanteil
μ_p	Massenschwächungskoeffizient
μ_G	Massenschwächungskoeffizient der gesamten Probe
\bar{x}	Mittelwert
x	Schichtdicke
h	Planck'sches Wirkungsquantum
λ	Wellenlänge
p	Druck
V	Volumen
T	Temperatur
W	Volumenarbeit
U	innere Energie
Q	Wärmemenge
H	Enthalpie
C_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
$H_{0,v}$	Brennwert, volumenkonstant
$H_{U,v}$	Heizwert, volumenkonstant
$P(T)$	Heizleistung
$K(T)$	Kalibrierfunktion
$E(T)$	elektrisches Signal
dTG	1. Ableitung der TG – Kurve nach der Zeit
m/z	Masse/Ladung

ICP – OES	induktiv gekoppeltes Plasma – Atom – Emissionsspektrometrie
DSC	different scanning calorimetry (DDK dynamische Differenzkalorimetrie)
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
ed RFA	energie – dispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
wd RFA	wellenlängen – dispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
MS	Massenspektrometer
MSK	Massenschwächungskoeffizient
QMS	Quadrupol – Massenspektrometer
PGNAA	Prompt Gamma Neutronen Aktivierungsanalyse
TG	Thermogravimetrie
STA	simultane Thermoanalyse
XRD	Röntgendiffraktometrie
FPC	Durchflusszähler
BG	Bestimmungsgrenze
NWG	Nachweisgrenze
STABW	Standardabweichung
AF	Analysenfeuchte
an	analysenfeucht (als Index)
EBK	Einblaskohle
KK	Kokskohle
PCI	pulverized coal injection
PK	Petrolkoks
SKM	Staubkohlenmischung
TKSE	ThyssenKrupp Steel Europe AG
wf	wasserfrei (als Index)

1 Einleitung

Die effiziente Nutzung von Rohstoffen rückt stetig mehr in den Vordergrund des unternehmerischen Handelns. Da der Qualitätsgedanke immer stärker an Bedeutung gewinnt, sollen schnelle, prozessnahe Messmethoden zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung von Einsatzstoffen, speziell Reduktionsmitteln, eingesetzt werden, um diese entsprechend der Qualität effizienter nutzen zu können. Die *ThyssenKrupp Steel Europe AG* als importabhängiges Stahlunternehmen muss daher auf unterschiedliche Marktgegebenheiten reagieren [1].

Seit den 80iger Jahren werden Einblaskohlen als Ersatzbrennstoffe in den Hochofen eingeblasen [2]. Diese Entwicklung gewann kontinuierlich an Bedeutung, da auf der einen Seite der Koksverbrauch, die CO_2 – Emission sowie Roheisenkosten gesenkt werden konnten [3]. Auf der anderen Seite führte dies zu einer besseren Steuerung der Vorgänge der direkten Reduktion im unteren Teil des Hochofens (Unterofen) [3].

Der veränderte Rohstoffmarkt führte zu einer Flexibilisierung der Anforderungen an die Reduktionsmittel. Im Fall der Einblaskohlen ist eine zeitnahe quantitative Bestimmung der Elementarzusammensetzung notwendig, da diese sehr verschieden sein können und die gesamte Energie- und Stoffbilanz des Hochofenprozesses beeinflussen. Erst eine prozessnahe Analytik erlaubt eine Aussage über die Korrelation mit der prognostizierten chemischen Zusammensetzung der Einblaskohlen. Dies ermöglicht weiter die Informationslücke zwischen dem Zeitpunkt des Einblasens der Einblaskohlen in den Hochofen und den Analyseergebnissen aus dem Betriebslabor zu schließen, was eine deutlich verbesserte Prozesssteuerung des Hochofens zur Folge hat. Die konventionellen Untersuchungen benötigen längere Analysendauer und stehen erst nach mehrere Stunden zeitverzögert zur Verfügung.

Im Rahmen des Qualitätsmanagements und der Prozesssteuerung werden besonders hohe Ansprüche an die Überwachung der chemischen Zusammensetzung von Staubkohlenmischungen gestellt. Ferner ist heutzutage das Interesse an zeit-, personal- und aufwands-sparenden, schnellen sowie empfindlichen Analysenmethoden stark gestiegen. Dieses Interesse ist in den industriellen und umweltrelevanten Bereichen deutlich zu erkennen [1].

1.1 Kohle als fossiler Brennstoff

1.1.1 Inkohlung und Kohleklassifizierung

Kohlen werden aus Torfablagerungen in Sümpfen durch Anhäufung von abgestorbenen pflanzlichen Materialien unter Luftabschluss gebildet [4-7]. Der Prozess der Kohleentstehung wird Inkohlung genannt.

Die Umwandlung von Pflanzenmaterial unter Luftabschluss ist die Diagenese [4]. In der diagenetischen Phase erfolgt die biochemische Zersetzung von abgestorbenem pflanzlichem Material durch Mikroorganismen. Hierbei werden die Biopolymere des Ausgangsmaterials (z.B. Kohlenhydrate, Proteine, Lipide, Lignin) in ihre Monomere (z.B. Aminosäuren, Zucker, Fettsäuren) abgebaut. Die Monomere bilden nachfolgend durch Polykondensation neue Makromoleküle wie Fulvin- und Huminsäure [8]. Die Kondensationsreaktion führt zum Verlust von funktionellen Gruppen und zum Austreiben von Wasser. Durch die fortschreitende Polykondensation erfolgt die Umwandlung in Humine (Humifizierung), bei dem das Pflanzenmaterial nicht gleichmäßig zersetzt wird und die Umsetzung mit unterschiedlicher Geschwindigkeit erfolgt. Beim Absinken in tiefere geologische Regionen werden die hydrolysierbaren funktionellen Gruppen durch die Kondensationsreaktion weiter abgebaut. Es entsteht Kohle.

Gelangen die Kohleschichten in tiefere Erdschichten, steigen durch überlagerte Sedimentschichten der Druck und die Temperatur. Durch den Einfluss der Druck- und Temperaturzunahme erfolgt in Abhängigkeit der Zeit eine Aromatisierung und Mineralisierung. Die komplexen Mineralreaktionen führen aufgrund von veränderten physikalischen Bedingungen zu Neu- und Umbildungen von Mineralien. Diese Phase des Inkohlungsprozesses wird als geochemische Phase (Metamorphose) bezeichnet. Mit steigendem Inkohlungsgrad nimmt der Grad der Aromatisierung in der Kohle – Struktur bis zum amorphen Kohlenstoff zu. Als Inkohlungsgrad wird somit das jeweilige Stadium bezeichnet, das eine Kohle im Verlauf der physikalisch – chemischen Veränderung erreicht hat. Demzufolge sind bei gering inkohlten Kohlen noch pflanzliche Zellwände erhalten, die mit Zunahme des Inkohlungsgrades umgewandelt werden [6].


Durch den Inkohlungsprozess ändern sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Kohlen. Diese sind [4-7]:

- Abnahme des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen
- Abnahme des Wassergehaltes
- Abnahme des Sauerstoff- und Wasserstoffgehaltes
- Zunahme des Brennwertes

- Zunahme des Kohlenstoffgehaltes
- Zunahme des Reflexionsgrades

Durch den unterschiedlichen Grad der Inkohlung entstehen verschiedene Kohlearten [5, 6]. Die Unterscheidung erfolgt über den Gehalt der so genannten flüchtigen Bestandteile. Tab. 1-1 stellt die Kohlearten in Abhängigkeit des Inkohlungsgrades dar sowie den Gehalt an flüchtigen Bestandteilen [4, 9, 10]:

Tab. 1-1: *Klassifizierung der Kohleart*

Kohleart	Inkohlung	Flüchtige Bestandteile [Gew.-%]*
Braunkohle	niedrig	60 – 43
Steinkohle:		
Flammkohle		45 – 40
Gasflammkohle		40 – 35
Gaskohle		35 – 28
Fettkohle		28 – 19
Esskohle		19 – 14
Magerkohle		14 – 12
Anthrazit		< 12
Graphit**	hoch	0
* Angaben sind Wasser- und aschefrei		
** Graphit gehört nicht zu den Kohlen, stellt jedoch das Ende der Inkohlung dar		

Für die Praxis allgemein bedeutet dies, dass Kohlen in der stofflichen Beschaffenheit unterschiedlich sein können, obwohl der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen identisch ist. Des Weiteren unterscheiden sich Kohlen in den chemischen Eigenschaften (Heterogenität) in Abhängigkeit der Ausgangsmaterialien, geologischem Alter und dem Inkohlungsgrad [11].

1.1.2 Molekulare Struktur von Kohlen

Durch die geologischen Bedingungen während des Inkohlungsprozesses wird der molekulare Aufbau der Kohle bestimmt. Die chemische Struktur von Kohle geht im Verlauf der Inkohlung immer mehr in die Form eines dreidimensional vernetzten Makromoleküls mit aromatischen Ringstrukturen über [6]. Diese Ringstrukturen sind über aliphatische Ketten, Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffbrücken miteinander verknüpft [4, 6, 12].

Kohle ist jedoch ein sehr komplexer Naturstoff und in seiner Zusammensetzung und Struktur heterogen [4, 5, 10, 13]. Durch die Heterogenität von Kohlen kann keine einfache wiederholende Struktur dargestellt werden. Das „Kohle-Modell“ nach *Given* zeigt die bekannten Strukturparameter des Makromoleküls (siehe Abb. 1-1) [4, 6, 14].

Das aromatische / hydroaromatische Modell der Kohle ist gekennzeichnet durch zwei bis fünf kondensierte Ringe. Diese werden auch als Cluster bezeichnet [5, 14]. Abb. 1-1 stellt ein „Grundgerüst“ dar, das aus Clustern kondensierter aromatischer Kerne besteht.

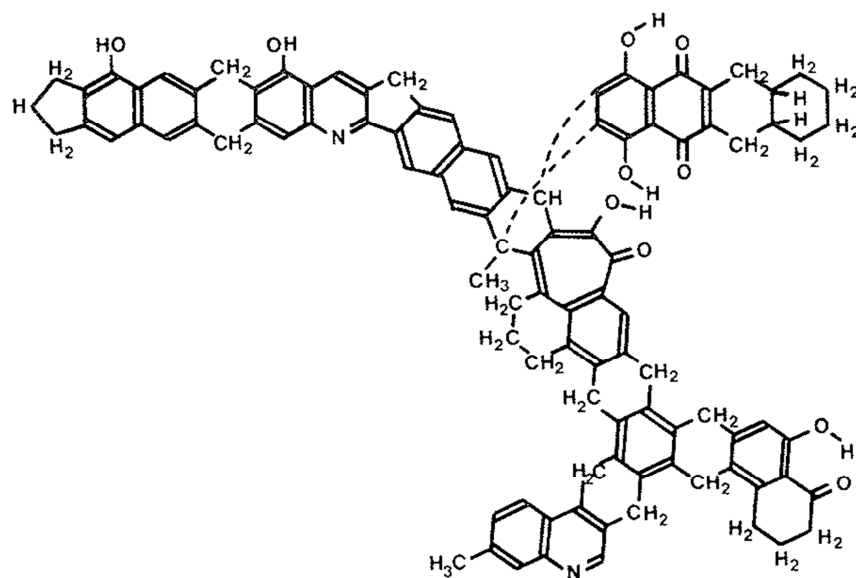


Abb. 1-1: Modell der Kohlestruktur nach *Given* [6]

Die Cluster werden über hydroaromatische Verbindungen mit einer geringen Anzahl von Heteroatomen (hauptsächlich Sauerstoff) verknüpft. Die Substituenten der Aromaten sind kurzkettinge aliphatische Gruppen sowie phenolische OH-Gruppen. Weiterhin sind diese über Ether- und Methylenbrücken miteinander vernetzt. Im Kohlesystem liegen die aromatischen Ringsysteme weitgehend planar vor und die Substituenten ragen dreidimensional aus dieser planaren Ebene heraus [15].

Kohle bildet eine Art 2 – Komponentensystem aus, das hauptsächlich aus zwei Klassen von Materialien besteht: anorganische, kristalline Mineralien und organische, kohlenstoffhaltigen Mazeralen. [5, 6]. Abb. 1-2 veranschaulicht das Zweikomponentensystem des Kohlemodells:

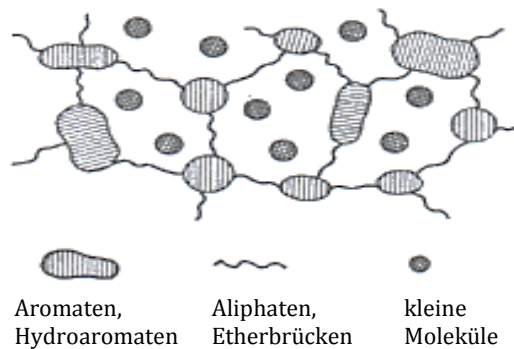


Abb. 1-2: Kohlemodell eines 2 – Komponentensystems [12]

Die unterschiedliche Herkunft der Mazeralen führt zu chemisch komplexen Molekülstrukturen (siehe Abb. 1-1). Das anorganische Material, die sogenannte mobile Phase, wird in einer zufälligen Weise in Form von mineralischen Einschlüssen und gelöste Salze in der Kohle dispergiert [5, 13]. Die anorganischen Bestandteile werden durch Van-der-Waals-Kräfte oder Wasserstoffbrückenbindung an das makromolekulare System gebunden [5, 13].

1.1.3 Chemische Zusammensetzung von Kohlen

Zur Bestimmung der chemischen Elementzusammensetzung von Kohlen dient die Elementaranalyse [9-11]. Diese ermöglicht eine Charakterisierung der Kohlen, welche aus schwer zu ermittelnden und teilweise unbekannten chemischen Verbindungen bestehen. Des Weiteren ist die chemische Zusammensetzung von Kohlen abhängig vom Inkohlungsgrad und von den schwankenden Eigenschaften innerhalb eines Flözes [11].

In der Elementaranalyse werden die Hauptelemente der Kohle bestimmt. Diese sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und geringe Mengen an Schwefel und Stickstoff [11]. Die anorganischen Bestandteile werden als Asche beschrieben [5]. Für die Bestimmung der jeweiligen Massenanteile müssen verschiedene Verfahren angewendet werden.

Voraussetzung für die Analyse ist eine Norm gerechte Probenahme der Kohlen. Anschließend können dann die Kohleproben auf die Gehalte von C, H, N, S und Asche untersucht werden. Bis auf den Sauerstoffgehalt können alle genannten Bestandteile direkt analytisch

ermittelt werden. Der Sauerstoffgehalt wird aus den ermittelten Massenanteilen berechnet. Die Summe der ermittelten Größen soll den Wert 100% ergeben [10, 11].

Die Ergebnisse der Elementaranalyse dienen vor allem brennstofftechnischen Rechnungen, wie z.B. der Berechnung des Luftbedarfes für die Verbrennung oder der Berechnung der Rauchgaszusammensetzung im Hochofenprozess. Sie wird grundsätzlich im *wasserfreien*, getrockneten Probenzustand angegeben, da der Wassergehalt aufgrund umweltbedingter Einflüsse stark schwanken kann [10].

1.2 Hintergrund und Problemstellung

Im Rahmen von Umweltdiskussionen der letzten Jahrzehnte sind Themen wie Nachhaltigkeit, Schadstoffemissionen, globale Erwärmung, Rohstoffverbrauch, Energieeffizienz und vieles andere einer breiten Öffentlichkeit bewusst geworden und werden bei gesellschaftlichen, wirtschaftlichen und politischen Entwicklungen immer stärker berücksichtigt [16, 17]. Mit diesem Anliegen wurde in den 70er und 80er Jahren die effiziente Nutzung von Rohstoffen in der Stahlindustrie speziell durch neue Impulse für die Forschung des Kohleinblasens gegeben [17].

Zusätzlich zu den umweltpolitischen Themen sind in den vergangenen Jahren die Preise für Rohstoffe, wie Kokskohlen und Erze stark gestiegen (Abb. 1-3).

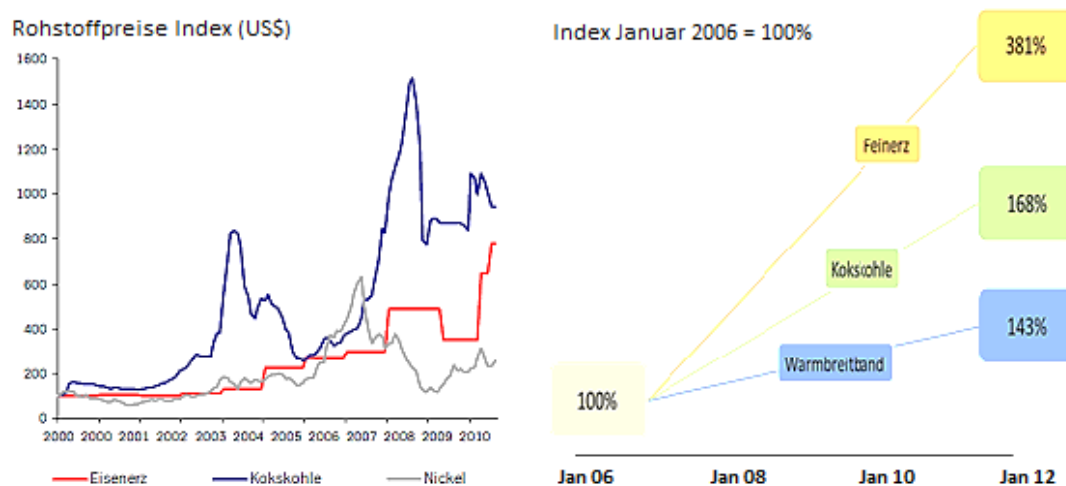


Abb. 1-3: Preisentwicklung von Rohstoffen [18, 19]

Für Eisenerze haben sich die Preise von 2004 bis 2008 auf dem Markt mehr als vervierfacht und bei den Kokskohlen verfünffacht [1]. Das oben dargestellte Diagramm zeigt, dass während der Weltwirtschaftskrise 2009 die Rohstoffpreise vorübergehend zurückgegangen sind, lagen jedoch insgesamt immer noch deutlich über dem Niveau von 2007. Zu Be-

ginn des Jahres 2010 schließen die Preissteigerungen für alle Rohstoffe an den Trend der vorangegangenen Jahre an.

Aufgrund zunehmender Preise der für die Kokserzeugung benötigten hochwertigen Kohlen werden verstärkt feinkörnige oder zu Staub gemahlene Kohlen direkt in den Hochofen eingeblasen. Diese Staubkohlen sind kostengünstiger und werden als sogenannte Hochofen – Einblaskohlen bezeichnet (*pulverized coal injection – PCI*) [20]. Diese Kohlenstoffträger dienen im Hochofenprozess als Reduktionsmittel bei der Herstellung von Roheisen und tragen zur Senkung der Koksrate bei [2, 7, 21]. Dies führt zu einer Reduzierung der Umweltbelastung bei der Koksherstellung aufgrund eines geringeren Koksbedarfes und stellt einen signifikanten Fortschritt für die Hochofentechnologie dar [2, 7]. Ein weiterer wirtschaftlicher Aspekt für den Einsatz von Staubkohlen ist es auch „minderwertige“ Kohlenstoffträger wie z.B. Petrolkokse zu verwenden [7]. Petrolkoks ist ein Reststoff der Mineralölindustrie und zeichnet sich durch einen hohen Heizwert und einen geringeren Anteil an flüchtigen Bestandteilen im Vergleich zu den Einblaskohlen aus. Durch das Zumischen von Petrolkoks zu den Einblaskohlen können Staubkohlemischungen gezielt hergestellt werden.

Die Kohleversorgung bei der *ThyssenKrupp Steel Europe AG* erfolgt nach Auslaufen des Hüttenvertrages Mitte der 90er Jahre überwiegend durch Importe von Koks- und Einblaskohlen [22]. Des Weiteren sind die international verfügbaren Einblaskohlen nicht in gleichbleibender Qualität verfügbar, was beim Einblasen von Staubkohlenmischungen zu Schwierigkeiten in der Prozessführung der Hochöfen führt. Daher ist eine vorausgehende Analytik notwendig, da diese wesentlich zur Energiebilanzierung des Hochofens beiträgt und die Prozessführung optimiert.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Entwicklung einer schnellen und prozessfähigen Methode zur quantitativen Charakterisierung von Einblaskohlen und Staubkohlemischungen.

Die zurzeit angewandten analytischen Verfahren erfolgen nach DIN Normen, sind jedoch zeitaufwändig und zeichnen sich durch einen hohen apparativen Aufwand aus [23-32]. Dies führt zu einer deutlichen Verzögerung von Informationen über die eingesetzten Kokskohlen und Kohlemischung.

Ein weiterer Aspekt für eine schnelle, prozessnahe Analytik ist die qualitative Identifizierung von Kokskohlen. In der Kokerei wird durch Verkokung von Kokskohlen oberhalb von 300°C Koks, Teer und Gas durch eine thermische Zersetzung hergestellt [33]. Grundlage des Verkokungsprozesses ist die Pyrolyse. Mit der chemischen Analyse von Kohle kann

der Bezug von der jeweiligen Kohlesorte zu den chemischen und physikalischen Eigenschaften erfolgen.

Initialpunkt für die qualitative Untersuchung der verschiedenen Kohlesorten war 2011 die Einlagerung einer Kohle in eine Kokereibatterie der *ThyssenKrupp Steel Europe AG*, die ein hohes Dilatationsverhalten zeigt. Das heißt, diese Kohlesorte hat einen zu hohen Treibdruck („inner pressure“ und „wall pressure“), der dann während des Verkokungsprozesses zu „Verbackungen“ in den Kammern der Kokereibatterie führte. Unter Dilatation versteht man die Fähigkeit der Kohle sich bei thermischer Behandlung aufzublähen. Ursache hierfür ist ein hoher Gehalt an flüchtigen Bestandteilen.

Wie bereits zuvor erwähnt, sind die zurzeit angewandten analytischen Methoden zeitaufwändig, mit hohem präparativen und apparativem Aufwand verbunden. Demnach sollte es durch die Entwicklung einer neuen Applikation mit der RFA möglich sein, verschiedenen Kohlesorten – zeitnah – durch den Vergleich von Röntgenfluoreszenzspektren zu zuweisen. Eine Verwechslung oder Einlagerung einer nicht geeigneten Kohlesorte wäre so in Zukunft auszuschließen.

1.3 Zielsetzung

Im ersten Teil dieser Arbeit soll eine Methode zur schnellen Charakterisierung der Einblaskohlen, die eine effizienten Nutzung der Staubkohlemischungen für die Hochöfen ermöglicht, entwickelt werden. Basis dafür ist eine Vorort Mischungsanalyse der Einblaskohlenmischung in Echtzeit direkt aus der Kohleschüttung durchzuführen. Aufbauend auf der Bestimmung von aschebildenden Elementen und des Schwefelgehaltes soll die Brennstoffzusammensetzung über ein Berechnungsmodell realisiert werden. Die Ergebnisse der Elementaranalyse können auf diese Weise prozessnah verarbeitet und direkt bewertet werden. Neben der Bestimmung der chemischen Brennstoffzusammensetzung soll der Heizwert des Brennstoffes über eine Näherungsformel ermittelt werden.

Der erste Teil der Arbeit befasst sich mit der Charakterisierung verschiedener Einblaskohlen (*kurz **EBK***), Petrolkoks (*kurz **PK***) und verschiedener Staubkohlenmischungen (*kurz **SKM***). Es wird die chemische Zusammensetzung bestimmt und daraus resultierend die Heizwertberechnung durchgeführt. Bei Staubkohlenmischungen handelt es sich um Gemische aus 1-2 Komponenten bestehend aus Einblaskohle und einer Komponente Petrolkoks.

Ziel des zweiten Teils der Arbeit ist die Identifizierung verschiedener Kohlesorten unter Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse. Durch die Entwicklung einer neuen Applikation zur Identifizierung von Kohlensorten soll es ermöglicht werden, „unbekannte“ Kohlen zu erfassen und damit eine Verwechslung der Kohlen vor der Einbringung in die Kokerei vermieden werden. Hierfür muss zunächst eine Datenbank basierend auf Untersuchungen bekannter Kohlen aufgebaut werden. Die Identifizierung der Kohlesorten realer Proben erfolgt durch den Vergleich von Röntgenfluoreszenzspektren. Eine schnelle und effiziente Eingangskontrolle kann somit sichergestellt werden.

Die Untersuchungen zum Themengebiet der Identifizierung von Kohlen basieren auf Untersuchungen an Kokskohlen (*kurz **KK***), Einblaskohle und an Petrolkoks.

Abschließend wird untersucht, inwieweit sich thermische Analysenverfahren dazu eignen, neben den physikalisch – chemischen Eigenschaften, die chemische Zusammensetzung von Einblaskohlen zu bestimmen. In Anlehnung an die Elementanalyse mit RFA zur Bestimmung von C, S, N, O und H soll eine weitere Methode zur schnellen Quantifizierung der Elemente in Brennstoffen entwickelt werden. Darüber hinaus sollen die Verbrennungseigenschaften von Kohlen und physikalisch – chemischen Veränderungen (Energieeffizienz) bei einer Wärmebehandlung bis 1000°C untersucht werden. Für eine umfassende Betrachtung der physikalisch – chemischen Vorgänge im Zusammenhang mit der Energieeffizienz muss eine neue Methode entwickelt werden, die eine Bestimmung der Verbrennungsenthalpien (Energieeffizienz), des Gesamtkohlenstoffgehaltes, der Feuchte und des Aschegehaltes quantitativ in einem Messzyklus ermöglicht.

Alle ausgewählten Kohlen und Staubkohlenmischungen werden als Einsatzrohstoffe in den jeweiligen Themengebieten bei der *ThyssenKrupp Steel Europe AG* eingesetzt.

Die anschließende Betrachtung und Diskussion der einzelnen Teilgebiete sollen Möglichkeiten und Grenzen der verschiedenen Analysemethoden aufzeigen.

2 Verfahren zur Analyse von Kohle bei der ThyssenKrupp Steel Europe AG

Kohle ist ein Naturprodukt und wird nach DIN 51700 als „feste Brennstoffe“ bezeichnet [23]. Ihre chemischen, physikalischen sowie technologischen Eigenschaften sind abhängig von den pflanzlichen Ausgangsstoffen und dem Prozess der Inkohlung [10]. Feste Brennstoffe auf Kohlebasis enthalten neben den organischen Brennstoffsubstanzen, mineralische Begleitstoffe und Wasser [23].

Zur einheitlichen Kennzeichnung der chemischen Eigenschaften von festen Brennstoffen müssen die Analysenergebnisse zum Vergleich auf einen Bezugszustand normiert werden. Die relevanten Bezugszustände von Kohle sind *wasserfrei (wf)* und *analysenfeucht (an)*, wobei als analysenfeucht der Zustand der Probe zum Zeitpunkt der Analyse und als wasserfrei die getrocknete Brennstoffprobe bezeichnet wird [10, 23, 34].

Für die Kohleanalytik wird analysenfeines Probenmaterial verwendet (Korngröße 80% < 90µm). Die Probenahme und Probenaufbereitung erfolgt nach DIN 51701 [34-38]. Zur Analyse von Kohlen werden ausschließlich Schüttungen (Haufwerk) verwendet. Abweichungen werden explizit erwähnt.

2.1 Bestimmung der Analysenfeuchte

Die Bestimmung der Analysenfeuchte (*kurz AF*) ist ein wichtiges Qualitätsmerkmal von festen Brennstoffen [24]. Da die Analysenproben den Umgebungsbedingungen (Luftfeuchtigkeit und Umgebungstemperatur) ausgesetzt sind, kann demzufolge die Analysenfeuchte der Kohleproben variieren und muss parallel zur Analyse von anderen Parametern (z.B. C, H, N, H_u, S) bestimmt werden [34]. Die Analysenfeuchte dient zur Umrechnung in den Bezugszustand wasserfrei.

Die Bestimmung der Analysenfeuchte von festen Brennstoffen erfolgt in einem Trockenschrank bei 106°C ± 2°C nach DIN 51718 [24]. Als inertes Spülgas dient Stickstoff.

2.2 Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff

Die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erfolgt durch katalytische Verbrennung mit den Elementaranalysatoren *vario MARCO* der *Fa. Elementar Analysensysteme GmbH* [36]. Hierbei handelt es sich um den Gesamtkohlenstoff und Gesamtwasserstoff in Kohleproben [25]. Das Analysenergebnis des Gesamtkohlenstoffes enthält den Kohlenstoff der organischen Brennstoffsubstanz sowie den Kohlenstoff der Carbonate aus den Mineralstoffen [25]. Der Gesamtwasserstoffgehalt erfasst den Wasserstoffgehalt der organischen Brennstoffprobe und den Wasserstoff des enthaltenen Wassers [25]. Bei der Verbrennung bei 1000°C entstehen u.a. CO₂, H₂O und NO_x. Die Verbrennungsprodukte werden durch spezielle Adsorptionssäulen voneinander getrennt [39]. So wird zunächst NO_x an Kupfer zu N₂ reduziert [25]. Anschließend werden die gasförmigen Verbrennungsprodukte CO₂, H₂O und N₂ nach einander mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors erfasst. Helium dient als Spül- und Trägergas.

Parallel zur Bestimmung von C, H und N wird die Analysenfeuchte ermittelt. Die Auswertung für C_{wf} und N_{wf} erfolgt nach DIN 51700 [23]. H_{wf} wird nach Gleichung 2-1 berechnet [36]:

$$H_{wf} = \frac{\left(H_{an} - \frac{AF \cdot 2}{18}\right) \cdot 100}{100 - AF} \quad \text{in [Mass\%]} \quad 2-1$$

2.3 Bestimmung des Aschegehaltes

Feste Brennstoffe enthalten anorganische mineralische Begleitstoffe. Diese Mineralstoffe werden bei Verbrennung oxidiert und der verbleibende Rückstand wird als Asche bezeichnet [10, 26]. Demzufolge ist die Asche der Glührückstand der mineralischen Begleitstoffe unter Sauerstoffzufuhr. Die Bestimmung des Aschegehaltes ist für den Hochofenprozess von Bedeutung, da Asche einen Schmelzbereich von 1700-2200°C aufweist und somit die Arbeitstemperaturen des Hochofens übersteigt [40]. Aufgrund dessen werden Zuschläge (z.B. Kalk) in Abhängigkeit der Analysenergebnisse zugesetzt, um die unerwünschten Begleitelemente der Asche (hauptsächlich Silicium, Aluminium, Phosphor) in der flüssigen Hochofenschlacke aufzunehmen [32].

Der Aschegehalt wird nach DIN 51719 durch Verbrennung der Kohleproben in einem Muffelofen bei 815°C ermittelt [26]. Für die Berechnung in den Bezugszustand *wasserfrei* muss parallel die Analysenfeuchte der Probe bestimmt werden [26, 37]. Die Umrechnung erfolgt nach DIN 51719 [26].

2.4 Bestimmung des Gesamtschwefels

Kohle enthält neben den organischen Schwefelverbindungen auch anorganische Sulfide und Sulfate aus den mineralischen Bestandteilen [9, 11, 27]. Bei der Bestimmung des Gesamtschwefelgehalts wird die Summe des Schwefels aus allen Schwefelverbindungen bestimmt [27]. Schwefel ist ein unerwünschtes Begleitelement und soll von der Schlacke aufgenommen werden, da der Schwefel die Verformbarkeit des Stahls beeinflusst [40, 41].

Die Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes erfolgt nach DIN 51724-3 durch Verbrennung des Probenmaterials in einem Hochtemperaturverbrennungsofen bei $T = 1400^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ [27]. Das emittierte SO_2 – Gas wird durch einen infrarotspektrometrischen Detektor erfasst [27, 35]. Durch geeignete Katalysatoren wird die Oxidation von allen Schwefelverbindungen zu Schwefeldioxid sichergestellt [27]. Für die Umrechnung in den wasserfreien Bezugszustand nach DIN 51700 muss wiederum die Analysenfeuchte bestimmt werden [23].

2.5 Berechnung des Sauerstoffgehaltes

Die Berechnung des Sauerstoffgehaltes folgt aus der Elementarzusammensetzung von Brennstoffen [10]. Hierbei handelt es sich um:

- Kohlenstoff (C_{wf})
- Wasserstoff (H_{wf})
- Sauerstoff (O_{wf})
- Schwefel (S_{wf})
- Stickstoff (N_{wf})
- Asche ($Asche_{wf}$)

Unter Anwendung der zuvor beschriebenen Analysemethoden wird der Gesamtgehalt aus organischen und anorganischen Anteilen der Brennstoffprobe bestimmt. Durch Aufstellen der Elementarbilanz aus den *wasserfreien* Analysendaten (Index *wf*) erfolgt die Berechnung des Sauerstoffgehaltes (Gleichung 2-2) [10, 42]:

$$O_{wf} = 100 - (C_{wf} + N_{wf} + H_{wf} + S_{wf} + Asche_{wf}) \quad \text{in [Mass\%]} \quad 2-2$$

2.6 Coulometrische Wasserbestimmung nach Karl Fischer

Die coulometrische Wasserbestimmung in festen Brennstoffen erfolgt durch Pyrolyse in einem Hochtemperaturofen mit nachfolgender *Karl-Fischer-Titration*. Bei 650°C wird das gebundene Wasser aus der Brennstoffprobe ausgetrieben und mit Hilfe eines Inertgasstromes in die Messzelle überführt [43]. Als Spülgas und Trägergas dient Stickstoff.

Durch Subtraktion der parallel bestimmten Analysenfeuchte wird der Gehalt an „gebundenem Wasser“ erhalten (Gleichung 2-3) ($H_2O_{geb.}$ = Kristallwasser, Kapillarwasser sowie Reaktionswasser) [43]:

$$H_2O_{geb.} = H_2O_{650^\circ C} - AF \quad \text{in [\%]} \quad 2-3$$

2.7 Bestimmung des Brennwertes und Berechnung des Heizwertes

Die Bestimmung des Brennwertes von festen Brennstoffproben wird mit einem Bomben – Kalorimeter durchgeführt. Der Brennwert (*kurz $H_{0,v}$*) ist nach DIN 51900-1 definiert als die Wärmemenge pro Masse bei vollständiger Verbrennung [28]. Die Berechnung des Heizwertes (*kurz $H_{u,v}$*) erfolgt aus dem Brennwert. Der Heizwert berücksichtigt, dass das vorhandene Wasser in der Brennstoffprobe sowie das beim Verbrennen gebildete Wasser nach der Verbrennung im gasförmigen Zustand vorliegt [28]. Der Heizwert ist eine wichtige Kenngröße der Qualität von Brennstoffproben und dient zur Berechnung von Energiebilanzen im Hochofenprozess ($v = \text{konst.}$). Der Brennwert sowie der Heizwert sind mit Reaktionsenthalpien verknüpft, die vom System abgegeben werden.

Die Bestimmung des Brennwertes erfolgt an einem Pressling der festen Brennstoffprobe nach DIN 51900-1 [28]. Die Berechnung des Heizwertes wird in Anlehnung an DIN 51900-1 und DIN 51900-3 durchgeführt [28, 29]. Für die Berechnung des Heizwertes müssen die Gehalte an Wasserstoff, Schwefel und die Analysenfeuchte der Probe bekannt sein sowie die thermodynamischen Korrekturen nach DIN 51900-3 vorgenommen werden [29]. Hierbei handelt es sich um Wärmemengen aus den Verbrennungsprodukten Schwefeldioxid und Stickstoffoxiden. Für Stickstoff wird ein vorgegebener Korrekturfaktor eingesetzt [44].

2.8 Bestimmung des Anteils an flüchtigen Bestandteilen

Flüchtige Bestandteile sind gasförmige Zersetzungsprodukte fester Brennstoffe, die beim Erhitzen unter Luftausschluss bei $900^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ entweichen [30, 38]. Neben organischen Zersetzungsprodukten entweichen auch Zersetzungsprodukte aus anorganischen Begleitstoffen des Probenmaterials wie beispielsweise Kohlenstoffdioxid aus Carbonaten oder Hydratwasser aus Mineralien [10, 30]. Folglich ist der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen der Gesamtmassenverlust der Probe unter Luftausschluss.

Die Bestimmung und Auswertung wird nach DIN 51720 durchgeführt [30]. Zur Korrektur und zur Umrechnung in den wasserfreien Bezugszustand muss die Analysenfeuchte zeitgleich bestimmt werden [38].

3 Stand der Technik

Die im vorherigen Abschnitt erläuterten standardisierten Analysenverfahren zur Charakterisierung der Kohle sind durch Normvorschriften vorgegeben. Im Folgenden werden zur Charakterisierung der Kohlen, die nicht durch DIN Normen beschriebene Analysemethoden vorgestellt. Grundlegend für alle Analysemethoden ist jedoch, dass Kohle als homogenes Material angenommen wird und sich auf die Eigenschaften der Gesamtmasse beziehen [5, 45].

3.1 Röntgenfluoreszenzanalyse von Kohle

Erste bekannte Untersuchungen der aschebildenden Elemente in Kohle gehen auf die Arbeit von *Durie, Norrish* und *Sweatman* im Jahre 1963 zurück [46]. Sie zeigten, dass das Röntgenfluoreszenzverfahren ausreichend empfindlich für die Bestimmung der Elemente von Aluminium bis Eisen war. Für leichtere Elemente Natrium und Magnesium wurde die Verwendung von atomabsorptionsspektrometrischen Methoden empfohlen, da die emissionsspektrometrische Methode der Röntgenfluoreszenzanalyse nicht geeignet ist. Sie wiesen auf die Bedeutung der Korrektur des Massenschwächungskoeffizienten bei Veränderungen des Aschegehaltes in der gesamten Kohlematrix hin. Die Bestimmung des Massenschwächungskoeffizienten für Eisen (Fe K_α – Emissionslinie) zeigte bei diesen Kohleuntersuchungen, dass das Produkt aus der Intensität und des Massenschwächungskoeffizienten eine bessere Korrelation mit der Konzentration aufwies als die Intensität alleine. Hierfür wurden getrocknete Kohlepresslinge verwendet.

1964 beschrieb *Müller* eine Methode zur Berechnung der Massenschwächungskoeffizienten der Elemente Aluminium und Eisen in einer leichten Matrix aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff [47]. Ziel war es, die Abhängigkeit zwischen Menge und Zusammensetzung der anorganischen Bestandteile in der Kohle gegenüber der organischen Matrix (hauptsächlich Kohlenstoff) zu ermitteln. Er ging davon aus, dass der Einfluss der anorganischen Bestandteile vernachlässigbar klein ist und postuliert eine Beziehung zwischen der Intensität der Elementlinie und des entsprechenden Massenabsorptionskoeffizienten. Das Verhältnis der Intensität ist umgekehrt proportional zum Massenabsorptionskoeffizienten der Matrix. Aus dieser Beziehung kann der Massenabsorptionskoeffizient eines Elementes in einer invarianten Matrix berechnet werden.

Aufbauend auf den Arbeiten von *Durie, Norrish* und *Sweatman* sowie *Müller* beschrieb *Kiss* 1966 eine Methode zur Berechnung des Massenschwächungskoeffizienten der gesamten Matrix [46]. Unter der Annahme, dass die Zusammensetzung der organischen Matrix (C, O und N) für eine große Anzahl an Kohlen konstant ist, kann der Massenschwächungskoeffizient für die wichtigsten Elemente der anorganischen Matrix mit hinreichend guter Genauigkeit aus den Konzentrationen der Elemente Aluminium bis Eisen berechnet werden. Hierfür wurde eine Kalibrierung mit Standardproben bekannter Konzentration erstellt. Kennzeichnend für die ermittelten, als linear angenommenen Kalibrierfunktionen ist die Intensitätskorrektur für eine definierte organische Matrix. Zur Korrektur der Intensität wurde ein ausgewähltes Element mit einer äquivalenten Konzentration zum kalibrierten Element gemäß dem Verhältnis ihrer Massenschwächungskoeffizienten bei der Wellenlänge λ ermittelt. Der Massenschwächungskoeffizient der gesamten Matrix wurde durch Bildung der Summe der Koeffizienten aus organischer und anorganischer Matrix berechnet.

In der Arbeit von *Mills et. al.* wurde 1981 eine Methode vorgestellt, bei der der Zusammenhang zwischen der Compton – Streustrahlung und dem unterschiedlichen Asche- und Schwefelgehalt zur Matrixkorrektur der Probe genutzt wurde [48]. Vorteilhaft ist, dass keine genauen Kenntnisse über die Zusammensetzung der Kohlen erforderlich sind. Aus Reinsubstanzen und Graphit wurden die synthetischen Kalibrierstandards hergestellt. Die Analysenproben wurden zunächst fein zerkleinert und mit einem Bindemittel gemischt und anschließend gepresst. Das Absorptionsspektrum der Probe wurde mit einem wellenlängen – dispersiven Spektrometer für jedes Element aufgenommen. Über die Compton – Streustrahlung erfolgt die Matrixkorrektur, indem diese als Normierungsintensität genutzt wird, um Absorptionseffekte der charakteristischen Röntgenstrahlung eines Analyten zu kompensieren.

In verschiedenen Arbeiten wurde die Beziehung zwischen der chemischen Zusammensetzung von Kohle und der Intensität der Compton – Streustrahlung beschrieben [49-51]. Es wurden Rückschlüsse aus der rückgestreuten Röntgenstrahlung auf den Aschegehalt der Kohle gezogen, immer unter der Annahme, dass der Aschegehalt mit den mineralischen Komponenten korreliert. Es konnte ein linearer Zusammenhang hinsichtlich der gestreuten Strahlung und dem Aschegehalt festgestellt werden. Ein direkter Zusammenhang wurde im Bereich von 5% bis 25% Aschegehalt beobachtet.

Neben den Untersuchungen zur Korrektur der Massenabsorptionskoeffizienten, beschäftigten sich *Bernstein* (1958) und *Claisse* (1962) mit dem Einfluss der Teilchengröße von Kohlepartikeln auf die Intensität von Pulverproben [46, 52]. *Kiss* und *Kuhn et. al.* bestätigten die Vorhersagen dieser Autoren durch experimentelle Arbeiten [46, 53]. Am Beispiel des Siliciumgehaltes in Braunkohle konnte eine Zunahme der Intensität zu kleineren Kornfraktionen gezeigt werden ohne die Korngröße weiter zu spezifizieren.

Liebhafsky et. al. diskutierten die unendliche Dicke (kritische Schichtdicke) der Eindringtiefe der Röntgenstrahlen in Braunkohle [46]. Er berechnete für die Fe K_{α} – Strahlung eine Eindringtiefe von 2500 μm und für die Al K_{α} – Strahlung 33 μm .

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des Aschegehaltes von Kohlen mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse ist die quantitative Erfassung der aschebildenden Elemente mit Hilfe einer Schmelztablette [31, 32]. Die zu ermittelnden Elemente sind in DIN 51729-3 festgelegt [54]. Dies sind Silicium, Aluminium, Titan, Eisen, Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium, Schwefel und Phosphor und werden als Oxide angegeben. Für eine Gehaltsbestimmung der aschebildenden Elemente in der Kohlematrix werden die Proben verascht. Das heißt, die organischen Anteile werden unter Luft verbrannt und entweichen in die Gasphase, während die anorganischen Bestandteile oxidieren. Der Rückstand ist die Asche. Die Asche kann anschließend mit der röntgenfluoreszenzspektrometrischen Methode auf ihre Elementgehalte untersucht werden. Die Veraschung als Probenvorbereitung wird durchgeführt, um unterschiedliche Matrices, Dichten und Feuchtigkeitsgehalte zu eliminieren [53, 55, 56].

Mit dem Verfahren der Röntgenfluoreszenzanalyse lassen sich über die Präparation einer Schmelztablette die aschebildenden anorganischen Bestandteile aus der Brennstoffasche ermitteln [31, 32, 54]. Die organische Matrix der Kohle kann nicht bestimmt werden.

Bedingt durch die Zielsetzung, die anorganischen Bestandteile neben den organischen Matrixelementen zu erfassen, wurde die Prompt Gamma Neutronen Aktivierungsanalyse (kurz **PGNNA**) herangezogen. Mit der PGNAA sollte der Kohlenstoffgehalt in Kohleproben erfasst werden können. Eine Konzeptstudie wurde hierzu durchgeführt [57].

3.2 Konzeptstudie PGNAA von Kohle

Die Prompt Gamma Neutronen Aktivierungsanalyse ist eine radioanalytische Multielementmethode zur quantitativen Elementanalyse. Als Folge von Neutroneneinfangreaktionen werden charakteristische prompte Gammastrahlung emittiert, deren Intensität und Wellenlänge elementspezifisch sind und damit Rückschlüsse auf die elementare Zusammensetzung der Probe geben [58, 59].

Das Verfahren der PGNAA basiert auf der Aktivierung von Atomkernen durch den Beschuss mit Neutronen. Dabei geht der Kern durch die Absorption des Neutrons in einen instabilen, angeregten Zustand über. Die Rückkehr in den energetisch günstigeren Grundzustand nach der Kernreaktion ist mit der Emission von elementspezifischer Gammastrahlung verbunden. Als Neutronenquelle dienen beispielsweise Radionuklide, wie Californium-252 [60]. 2006 wurde im Auftrag der *ThyssenKrupp Steel Europe AG* am Physikalischen Institut der Universität Tübingen eine Machbarkeitsstudie an 4 Kohleproben durchgeführt [57]. In dieser Studie sollte geprüft werden, ob eine Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes direkt am Einblasrohr des Hochofens möglich ist. Die Energie der emittierten charakteristischen Gammastrahlung von Kohlenstoff beträgt 4.4MeV (siehe Abb. 3-1).

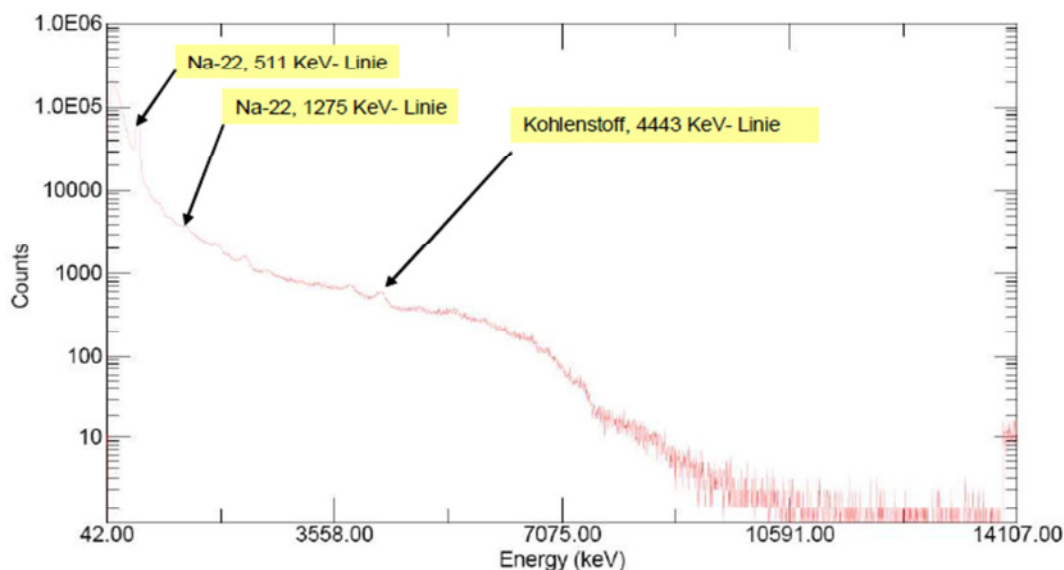


Abb. 3-1: Gammaspektrum bei Bestrahlung eines 10x10x20cm Graphitblock mit 15MeV Neutronen [57]

Die Untersuchung erfolgte zunächst an einem Graphitblock, um im Gammasktrum die Kohlenstofflinie grundsätzlich zu untersuchen.

Aufgrund des geringen Signal – Untergrund Verhältnisses konnte bei einer reinen Kohlestoffprobe nur ein Signal – Untergrund Verhältnis von 1: 420 detektiert werden. Daher kann keine ausreichende Genauigkeit für die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes mit der PGNAA erreicht werden.

Zur schnellen und kostengünstigen Untersuchung von Einsatzstoffen wie z.B. Kohle sind moderne Multielementanalysetechniken unabdingbar und von der Industrie gefordert. Dabei kann die Neutronenaktivierungsanalyse für die direkte Multielementbestimmung von Haupt- und Spurenelementen diese Anforderungen nicht erfüllen, auf Grund des Einsatzes von Radioisotopen aufwendig ist, die geforderte Empfindlichkeit nicht erreicht wird und sie teuer ist. Verfahren der induktiv gekoppelten Plasma – Atom – Emissionsspektrometrie (ICP – OES) bieten eine empfindliche Bestimmung, sind aber aufgrund der umfassenden Probenpräparation zeitaufwendig. Der Einsatz der Röntgenfluoreszenzspektrometrie erscheint dagegen sinnvoll, da hierbei nicht mit Radioisotopen gearbeitet werden muss (Arbeitssicherheit), empfindlicher (Nachweis- und Bestimmungsgrenzen) und weniger kapitalintensiv als eine PGNAA ist. Der Vorteil gegenüber der empfindlicheren ICP – OES Methode liegt in der Probenvorbereitung, da die Proben nicht aufwändig aufgeschlossen werden müssen, sondern direkt als Schüttung oder Pressling untersucht werden können.

Durch die Optimierung der Spektrometer, vor allem der Detektoren, können inzwischen auch leichte Elemente wie Na und Mg nachgewiesen [61]. Röntgenfluoreszenzspektrometrische Verfahren erreichen zwar nicht die hohe Empfindlichkeit der ICP – OES, erscheinen aber für die Fragestellung der prozessnahen Untersuchung von Kohle (siehe Kapitel 1.3) als ausreichend und liefern ein reproduzierbares Analysenergebnis (Messungenauigkeit $s = 1\%$).

Ein weiteres Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes, der Feuchte und des Aschegehaltes ist die Thermische Analyse, gekoppelt mit massenspektrometrischen Verfahren. Weiterhin sollten sich der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen sowie die Verbrennungsenthalpie quantitativ bestimmen lassen. Vorteile der thermischen Analyse sind die zusätzlichen Informationen der Energieinhalte der untersuchten Kohleprobe, keine Quantifizierung der aschbildenden Elemente, sondern die direkte Bestimmung des Aschegehaltes sowie des Kohlenstoffgehaltes.

3.3 Thermische Analyse von Kohle

Die thermogravimetrische Analysenmethode ist eine standardisierte Methode, die in DIN 51006 beschrieben ist [62]. Mit der Thermogravimetrie können eine Vielzahl von Parametern im Bereich der Kohleanalytik quantitativ über die Massenänderung untersucht werden. Dazu gehören die Feuchtigkeit, der Massenanteil an flüchtigen Bestandteilen, der gebundene Kohlenstoff sowie der Aschegehalt von Kohlen [63, 64]. Zur Bestimmung der Analysenfeuchte wird die Probe unter Stickstoffatmosphäre von Raumtemperatur auf 110°C aufgeheizt und 1min auf dieser Temperatur gehalten. Der resultierende Massenverlust entspricht dem Feuchtigkeitsgehalt der Probe. Anschließend wird auf eine Endtemperatur von 900°C dynamisch aufgeheizt. Durch Wechsel des Gasatmosphärogases auf Sauerstoff wird die Oxidation des Kohlestoffanteils und aller weiteren oxidierbaren Komponenten impliziert. Als Rückstand bleibt die Asche zurück. Die Massenänderung während der Verbrennung wird dem gebundenen Kohlenstoff zugeordnet [64].

Die thermogravimetrische Methode zeigt eine gute Korrelation mit den standardisierten, heute in der Kohleanalytik eingesetzten Methoden, wobei bei diesen der Kohlenstoffgehalt nicht quantitativ bestimmt, sondern durch Differenzbildung aus Feuchte, flüchtigen Bestandteilen und Aschegehalt ermittelt wird [64]. Eine quantitative Erfassung des Gesamtkohlenstoffes bei der Thermoanalyse ist mit dem hier angewendeten Temperaturprogramm und der gewählten Gasatmosphäre über die Zeit nicht möglich.

Nach Umschalten von inerter auf oxidative Gasatmosphäre ist eine Zunahme der Masse in der TG – Kurve deutlich zu erkennen. Dies wird auf die sogenannte Oberflächenoxidation der Kohlepartikel zurückgeführt und wurde eingehend in den Arbeiten von *Peter et. al.*, *Wang et. al.* und *Slovák et. al.* diskutiert [65-67]. Als Ursache für die Gewichtszunahme wird die Sauerstoffadsorption an der Kohleoberfläche als Vorstufe der Oxidation angenommen. Diese Annahme konnte allerdings bislang nicht experimentell von den Autoren bewiesen werden [65, 66].

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (*kurz DSC*) wird in der Kohleforschung hauptsächlich für Untersuchungen zur Aufklärung physiko – chemischer Eigenschaften bei der Verbrennung herangezogen [68-70]. Die DSC liefert u.a. Informationen zur Wärmetönung von Proben oder Probengemischen. Schwierig ist die Interpretation von DSC – Daten bei der Kohleanalytik, da es zurzeit keine akzeptierten Kriterien für die Untersuchung von Kohlematerialien gibt. In der Arbeit von *Garcia et. al.* wurden Enthalpien für Oxidationsprozesse an Kohlen ermittelt, es fehlen hier jedoch die Angabe von Referenzdaten [71]. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass bei den ausgewählten Proben eine Enthalpieänderung

mit fortschreitender Verwitterung der Kohlen (Zeitraum: 0 bis 105 Tage, gelagert bei Raumtemperatur) einhergeht.

Anknüpfend an *Garcia et. al.* sollen zunächst Referenzdaten von verschiedenen Kohlen erzeugt werden (Korrelation zu DIN – Verfahren, siehe Kapitel 2.7). Des Weiteren soll in Anlehnung zu *Garcia et. al.* (Bestimmung der Enthalpien für Oxidationsprozesse an Kohlen) eine Quantifizierung der Verbrennungsprodukte sowie eine Charakterisierung ihrer Energieeffizienz erfolgen.

4 Messstrategie und Einflussfaktoren auf die Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzspektrometrie ist eine zerstörungsfreie Multielementanalysenmethode zur quantitativen und qualitativen Bestimmung von Elementen in festen, pulverförmigen, pastösen und flüssigen Proben. Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse (*kurz RFA*) nutzt man den Übergang von Valenzelektronen zwischen den inneren Elektronenniveaus, um die Elementzusammensetzung der Probe zu bestimmen [72–76]. Die Valenzelektronenübergänge werden von den Bindungspartnern der Elemente beeinflusst. Die so bezeichnete chemische Verschiebung implizieren Matrixeffekte und eine Schwächung des Elementsignals [77, 78].

4.1 Grundlagen der Röntgenfluoreszenzanalyse

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse senden chemische Elemente charakteristische Strahlen aus, wenn man diese mit ausreichend hoher Energie anregt. Das Aussenden charakteristischer Linienspektren kann entweder durch Auftreffen von beschleunigten Teilchen (Elektron, Photon und Ionen) oder durch den Impakt von radioaktiven Quellen erzeugt werden.

Durch energiereiche Strahlung können Elektronen aus der K-, L-, oder M-Schale des jeweiligen Atoms angeregt werden. Diese Elektronen lassen sich dann bis zum Kontinuum anheben, wenn die Übertragung des Energiebetrages bei der Bestrahlung größer als die Bindungsenergie vom Elektron zum Kern ist [61]. Als Kontinuum wird ein kontinuierliches Energieprofil bezeichnet, bei dem Energie und Intensität der Röntgenstrahlen gleichförmig sind. Bei diesem Vorgang entsteht eine Elektronenlücke, auch initiale Leerstelle genannt. Um aus dem instabilen angeregten Zustand mit höherer Energie in den energetisch günstigeren Energiezustand zurück zu gelangen, erfolgt ein Transfer von Elektronen aus äußeren Elektronenschalen in die initiale Leerstelle. Dabei wird Energie in Form eines Röntgenquants emittiert und man spricht von Röntgenfluoreszenzstrahlung. Es entsteht ein charakteristisches Linienspektrum, welches aus diskreten Röntgenlinien besteht, da die Energie der emittierten Röntgenstrahlung abhängig ist von der Energiedifferenz zwischen der Schale mit der initialen Leerstelle und der Energie des Elektrons, welches die Schale auffüllt.

Abb. 4-1 zeigt eine schematische Darstellung dieser Zusammenhänge.

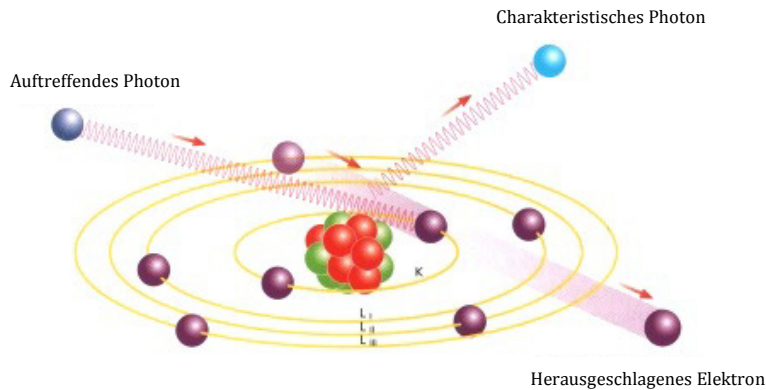


Abb. 4-1: *Entstehung charakteristischer Strahlung [61]*

Da die Energie der emittierten charakteristischen Röntgenstrahlung spezifisch für jedes Element ist, erfolgt die Identifizierung der Elemente über die registrierten Röntgenlinien und die Ermittlung der Konzentration über die Intensität.

4.1.1 Röntgenfluoreszenzspektrometer

Im Wesentlichen unterscheidet man in der Röntgenfluoreszenzspektrometrie zwischen zwei Gerätesystemen: dem wellenlängen – dispersiven (*kurz wd RFA*) und dem energie – dispersiven (*kurz ed RFA*) Spektrometer. Um die Probe anzuregen, verwenden beide Systeme eine Röntgenstrahlungsquelle und unterscheiden sich lediglich in der Art wie das emittierte Röntgenspektrum detektiert wird.

Die energie – dispersive Detektion von Röntgenstrahlung zeichnet sich durch simultane Erfassung der Elemente aus. Das gesamte Spektrum wird direkt an einem Festkörperdetektor (Halbleiter) gemessen und anschließend über einen Multielementkanal weiterverarbeitet. Die Gesamtstrahlung der Probe wird in die Strahlung der enthaltenen Elemente aufgetrennt, die sogenannte Dispersion. Dabei werden Informationen aller Elemente in Bezug auf eine Energieskala erhalten.

Beim wellenlängen – dispersiven System wird das Spektrum über einen Analysenkristall in einzelne Wellenlängen zerlegt, um die verschiedenen Energien zu erhalten. Die einzelnen Wellenlängen werden mit einem Durchflusszähler oder einem Szintillationszähler detektiert.

4.1.2 Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlung und Probe

Absorption und Streuung können beispielsweise beim Auftreffen von Röntgenstrahlung auf das Probenmaterial stattfinden sowie beim Austreten der Strahlung aus der Probe. Diese Effekte wirken abschwächend auf die Röntgenstrahlung. Die Intensitäten der einzelnen Wechselwirkungen hängen von der Zusammensetzung der zu untersuchenden Probe ab.

Die Röntgenstrahlung muss zum Erreichen der Atome in der Probe die darüber liegenden Atomschichten durchdringen. Diese absorbieren einen Teil der einfallenden Anregungsstrahlung. Die entstandene charakteristische Strahlung wird beim Verlassen der Probe ebenfalls durch diese Atomschichten geschwächt.

Die Energie der Röntgenstrahlung hängt somit von der Absorption, der zurückgelegten Wegstrecke d , der zu passierenden Atomschichten sowie von der Dichte ρ des Probenmaterials ab. Die Stärke der Absorption beeinflusst und definiert die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in der Probe, so dass tiefer in der Probe befindliche Elemente nicht mehr angeregt werden oder dass die charakteristische Strahlung die Materie nicht verlassen kann. Eindringtiefe sowie Detektionstiefe werden somit durch das jeweilige Element, Probenmatrix, Probendichte und Energie der Röntgenstrahlung bestimmt.

Die Energie der Röntgenstrahlung kann beim Durchstrahlen der Probe einerseits vollständig an Elektronen (der sogenannte Photoeffekt) und andererseits durch Streuung partiell an Elektronen abgegeben werden.

Neben dem Strahlungsprozess, Photoeffekt, tritt ebenfalls Streuung auf, wenn Röntgenstrahlung mit der Probe in Wechselwirkung tritt. Dabei kommt es zu einer Änderung der Richtung der Röntgenstrahlung. Man unterscheidet zwei verschiedene Streuprozesse: *Rayleigh-* und *Compton-Streuung*.

Die Rayleigh-Streuung entsteht, wenn ein Photon auf ein fest gebundenes Elektron trifft. Dabei verbleibt das Elektron in seiner Schale, beginnt aber mit der einfallenden Strahlung zu oszillieren. Aufgrund dieser Oszillation emittiert das Elektron Strahlung in der gleichen Frequenz (Energie) wie die der einfallenden Strahlung. Diese Art der Streuung wird als kohärente Streuung (ohne Energieverlust) bezeichnet.

Die Compton-Streuung tritt auf, wenn ein Photon auf ein äußeres, locker gebundenes Elektron eines Atoms in der Probe trifft. Es findet ein elastischer Stoß statt, infolge dessen ein Teil der Energie an das Elektron abgegeben wird. Der Grad des Energieverlustes hängt von dem Einfallswinkel (φ) ab. Die Wellenlänge des Photons wird dabei zu längeren Wel-

lenlängen verschoben [61]. Diese Art der Streuung wird als inkohärente Streuung (mit Energieverlust) bezeichnet.

4.1.3 Matrixeffekte

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse hängt die gemessene Intensität der Elemente in der Probe neben den Konzentrationen entscheidend von der umgebenden Matrix ab [59]. Die Matrixeffekte beruhen auf den in Kapitel 4.1.2 genannten Absorptions-, Verstärkungs-, Schwächungs- und Streuungseffekten. Dabei sind nichtlineare Effekte wie Elementarzusammensetzung, Probendicke, Packungsdichte und Partikelgrößen nicht zu vernachlässigen, da diese eine wesentliche Rolle spielen und die Fluoreszenzintensität beeinflussen. Im Allgemeinen versucht man durch geeignete Probenvorbereitung (Mahlen, Schmelzen, Aufschließen oder Verdünnung) des Ausgangsmaterials diese Probleme zu lösen.

Auf Grund der eben beschriebenen Effekte sind für eine Kalibrierung Probenmaterialien zu verwenden, welche der Matrix der zu analysierenden Proben entspricht. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für eine quantitative Analyse.

Partikel unterschiedlicher Größen haben einen Einfluss auf die Fluoreszenzintensität eines Elementes [46, 52, 53]. Voraussetzung für eine optimale Fluoreszenzausbeute ist, dass die chemische Zusammensetzung der Probe homogen und repräsentativ ist. Bei pulverförmigen oder partikulären Proben, die eine Partikelgrößen- bzw. Korngrößenverteilung zeigen, ist mit einem Einfluss auf die Fluoreszenzintensität zu rechnen.

Zur Erfassung des Einflusses der Korngröße auf die Fluoreszenzintensität wurde der Begriff des fluoreszierenden Volumens eingeführt [79]. Hierfür weisen alle Körner dieselbe chemische Zusammensetzung auf. Das heißt, die Pulverprobe besteht aus chemisch gleichartigen Partikeln. Das fluoreszierende Volumen wird grundsätzlich in zwei Teilgebiete innerhalb der Partikel unterteilt (Abb. 4-2).

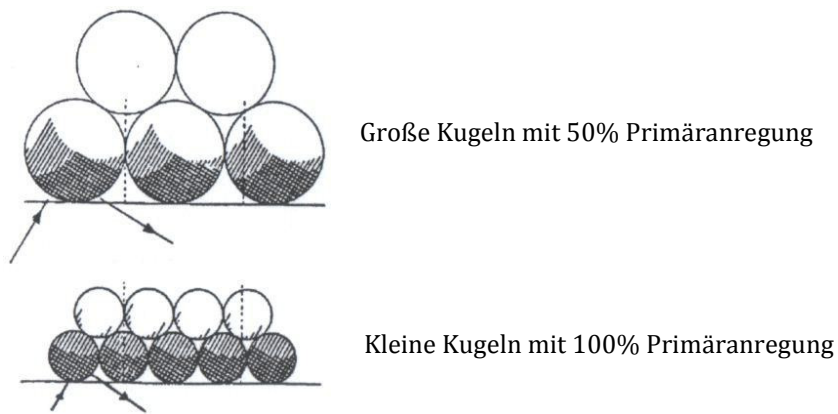


Abb. 4-2: *Vergleich verschiedener Korngrößen und deren Fluoreszenzintensität [79]. Eindringtiefe der Primär-Röntgenstrahlung schraffiert, Austrittstiefe kariert.*

Das erste Teilgebiet (schraffiert) beschreibt die Eindringtiefe der angeregten Primärstrahlung. Diese wird im Korn geschwächt bis zur vollständigen Absorption. Das zweite Teilgebiet (kariert) ist begrenzt durch die austretende Fluoreszenzstrahlung, da diese mit zunehmender Weglänge infolge von Absorption geringer wird.

Die Bezeichnung des fluoreszierenden Volumens beschreibt demzufolge den Teil der Probe, in welchem die charakteristische Fluoreszenzstrahlung erzeugt und detektiert wird. Weiterhin nimmt mit zunehmender Feinheit der Pulverproben das fluoreszierende Volumen zu, ebenso die Fluoreszenzintensität [79, 80]. Um diese Intensitätsunterschiede zu minimieren, rotieren die Proben während der Messung.

4.2 Messstrategien zur quantitativen Analyse von Einblaskohlen und Kohlenstaubmischungen

Wie bereits in Kapitel 3.1 dargestellt, wurden in früheren Untersuchungen von Kohlen mit der RFA eine Beziehung zwischen der chemischen Zusammensetzung in Relation zu der Intensität der Compton – Streustrahlung beschrieben [49-51]. Hierfür wurde stets angenommen, dass der Gehalt der Asche mit den mineralischen anorganischen Bestandteilen korreliert. Es wurde jedoch keine Differenzierung der aschebildenden Elemente vorgenommen und keine Rückschlüsse auf die Elementarzusammensetzung von Kohleproben getroffen. Eine quantitative Bestimmung der Elemente der Asche konnte durch Veraschen der Kohleproben und anschließender Herstellung von Schmelztabletten mit der Röntgenfluoreszenzanalyse realisiert werden [31, 32]. Als Elemente der Asche werden nach DIN 51729-3 festgelegt: Silicium, Aluminium, Titan, Eisen, Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium, Schwefel und Phosphor [54]. Aufgrund der zeitintensiven Probenvorbereitung für die Bestimmung der aschebildenden Elemente mit einer Schmelztablette, soll in dieser

Arbeit die quantitative Bestimmung der Aschebildner direkt aus der Kohleschüttung (Pulverprobe) untersucht und anschließend Rückschlüsse auf die Elementarzusammensetzung der Kohle gezogen werden.

Demzufolge soll mit der RFA die Elementkonzentrationen der aschebildenden Elemente in den Kohlen quantifiziert werden, um über eine Bilanz die Elementarzusammensetzung der Kohlen rechnerisch zu ermitteln. Die Elementarzusammensetzung steht in engem Zusammenhang mit dem Inkohlungsgrad und bildet eine Grundlage für feuerungstechnische Bewertungen und für die Beurteilung von Kohlen als Rohstoff.

Weiterhin zeichnet sich Röntgenfluoreszenzanalyse durch hohe Messgenauigkeit ($s = 1\%$) und geringe Messdauer aus. Das Verfahren der Röntgenfluoreszenzanalyse mit der neu entwickelten Methode sollte zunächst in der Laborpraxis erste Erkenntnisse liefern, ob eine zukünftige Verwendung als on-line RFA – Apparatur möglich ist. Zur Beurteilung der Einsatzfähigkeit als prozessnahe Analyseverfahren, für eine kontinuierliche Ermittlung der chemischen Zusammensetzung von Staubkohlenmischungen wurden die verschiedenen Röntgenfluoreszenzspektrometer (wellenlängen – dispersive RFA und energie – dispersive RFA) miteinander verglichen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde besonders eine Methode speziell zur Untersuchung von Einblaskohlen, Petrolkoks und den daraus hergestellten „idealen“ Staubkohlenmischungen entwickelt. Die Analytik der Kohlen wurde im Anlieferungszustand durchgeführt, d. h. im analysenfeuchten Zustand und direkt aus der Kohleschüttung. Dabei wurde sichergestellt, dass die Anforderung an die zu untersuchenden Proben von 80% der Korngrößenverteilung $< 90\mu\text{m}$ erfüllen.

Ziel ist es, über die aschebildenden Elemente den Aschegehalt zu bestimmen und daraus die Elementarzusammensetzung von Kohlen abzuleiten. Darüber hinaus soll mit Hilfe der Elementarbilanz der Heizwert berechnet werden. Die folgenden Ausführungen spiegeln das schrittweise Vorgehen zur Bestimmung der gewünschten Parameter (C, H, N, O, S, Asche, Wassergehalt und H_U) wieder und es werden mögliche Grenzen und Schwierigkeiten der angewandten Verfahren diskutiert.

4.2.1 Verwendete Röntgenfluoreszenzspektrometer

Zur analytischen Untersuchung von Kohleschüttungen standen ein wellenlängen – dispersives RFA – Gerät der *Fa. Thermo Electron Corporation* und ein energie – dispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer der *Fa. PANalytical GmbH* zur Verfügung. Im Folgenden werden die Spektrometer mit den jeweiligen Messbedingungen vorgestellt.

wellenlängen – dispersive RFA [81]

Für die Röntgenfluoreszenzanalyse von Pulverschüttproben wurde ein wellenlängen – dispersives Röntgenspektrometer *ARL ADVANT'X Series* der *Fa. Thermo Electron Corporation* verwendet. Als Strahlungsquelle dient eine Röntgenröhre mit Rhodium als Anodenmaterial. Die Röhre ist mit einem 75µm-dicken Beryllium – Fenster abgedichtet. Des Weiteren wird die wassergekühlte Röntgenröhre mit einer Spannung von max. 60kV durch einen Röntgengenerator versorgt. Die maximale Stromstärke ist 120mA und verfügt über eine Leistung von 3.6kW.

Das *ARL ADVANT'X Series* verfügt über einen *Universal – Goniometer F45*. Dieser besteht aus einem Detektorsystem, einem Kristallwechsler (Kristalle: *LiF200*, *AX06*, *PET* und *Ge111*) und einem Kollimatorwechsler. Es sind zwei Detektoren verbaut: ein Durchflusszähler (*FPC*) für leichte Elemente (*Be* bis *Fe*) und ein Szintillationszähler für mittelschwere bis schwere Elemente (*Fe* bis *U*). Zur Parallelisierung der Röntgenstrahlung stehen Kollimatoren mit einem Öffnungswinkel von 0.6° und 0.25° zur Verfügung.

Zur Minimierung der Absorption der Strahlung, besonders bei leichten Elementen, werden alle Messungen unter Helium durchgeführt. In Tab. 4-1 sind die Messparameter aller Elemente dargelegt.

Tab. 4-1: Messparameter der ausgewählten Elemente

Element	Kristall	Winkel [°]	Kollimator [°]
Na	AX06	23.783	0.6
Mg	AX06	19.704	0.6
Al	PET	144.65	0.6
Si	PET	108.992	0.6
P	Ge111	140.961	0.6
S	Ge111	110.688	0.6
K	LiF200	136.684	0.6
Ca	LiF200	113.086	0.6
Ti	LiF200	86.137	0.6
Fe	LiF200	57.518	0.25

Alle Elemente wurden mit einer Röhrenspannung von 50kV und einem Röhrenstrom von 50mA gemessen. Das wellenlängen – dispersive Röntgenspektrometer *ARL ADVANT'X Series* verfügt über einen Probendreher (Spinner). Dies hat den Vorteil, dass durch ein Drehen des Probencups ein Durchschnittswert ermittelt wird und somit Inhomogenitäten der Pulverschüttung ausgeglichen werden können.

energie – dispersive RFA [82]

Als energie – dispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer stand der *Epsilon 3 – XL* der Fa. *PANalytical GmbH* zur Verfügung. Hierbei handelt es sich um ein *High – performance benchtop* RFA – Gerät. Die Anregungsquelle ist eine Silber – Röntgenröhre, welche mit einem 50µm Beryllium – Fenster versiegelt ist. Die Röhre kann mit einer maximalen Leistung von 15W betrieben werden. Die maximale Stromstärke beträgt 3.0mA und die maximale Spannung ist 50kV. Zur Detektion der Röntgenfluoreszenzstrahlung ist ein Silicium – Detektor verbaut, welcher durch thermoelektrische Mittel gekühlt wird und über ein Beryllium – Strahleintrittsfenster verfügt. Weiterhin besitzt dieses Spektrometer einen Spinner (Probendreher).

In Tab. 4-2 sind die Messbedingungen für die energie – dispersive RFA mit dem *Epsilon 3 – XL* zusammengestellt.

Tab. 4-2: *Anregungsbedingungen des Spektrometers bezogen auf die zu bestimmenden Elemente*

Anregungs- bedingung	Element	Spannung [kV]	Strom [μA]	Filter	Medium
<F-Si>	Na, Mg, Al, Si	5	60	keinen	Helium
<P-Cl>	P, S	10	30	Ti	Luft
<K-V>	K, Ca, Ti	12	25	Al-50	Luft
<Cr-Co>	Fe	20	15	Al-200	Luft

Durch den Einsatz von optimalen Anregungsbedingungen, Filtern sowie die Verwendung von Helium zur Bestimmung der Elemente Natrium und Magnesium können alle Elemente effektiv analysiert werden (d.h. effektive Anregung, siehe Tab. 4-2). Die Verwendung von Filtern erfüllt den Zweck, die Bremsstrahlung der Röhre zu einem großen Anteil zu absorbieren. Dies bewirkt eine Verbesserung des Peak / Untergrundverhältnisses.

4.2.2 Auswahl der zu untersuchenden Elemente

Die quantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung erfolgt aus der Brennstoffflasche. Die zu ermittelnden Elemente sind in DIN 51729-3 festgelegt [54]. Dies sind Silicium, Aluminium, Titan, Eisen, Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium, Schwefel und Phosphor [54]. In Abb. 4-3 sind die Elemente für die Einblaskohlen (**EBK 1** und **EBK 2**), den Petrolkoks (**PK 1**) und die Staubkohlenmischungen (**SKM 1**, **SKM 2** und **SKM 3**), die für diese Versuchsreihen zugrunde gelegt wurden, gezeigt (Elementkonzentrationen siehe Anhang Kapitel 12.6). Die in Abb. 4-3 dargestellten Elementgehalte bis auf den Massen- gehalt an Schwefel wurden mittels ICP – OES bestimmt [84]. Bei der ICP – OES handelt es sich um ein *Thermo IRIS Intrepid II XDL* der Fa. *Thermo Scientific* [85]. Der Schwefelgehalt wurde gemäß Kapitel 2.4 durch Verbrennung bei hohen Temperaturen ermittelt.

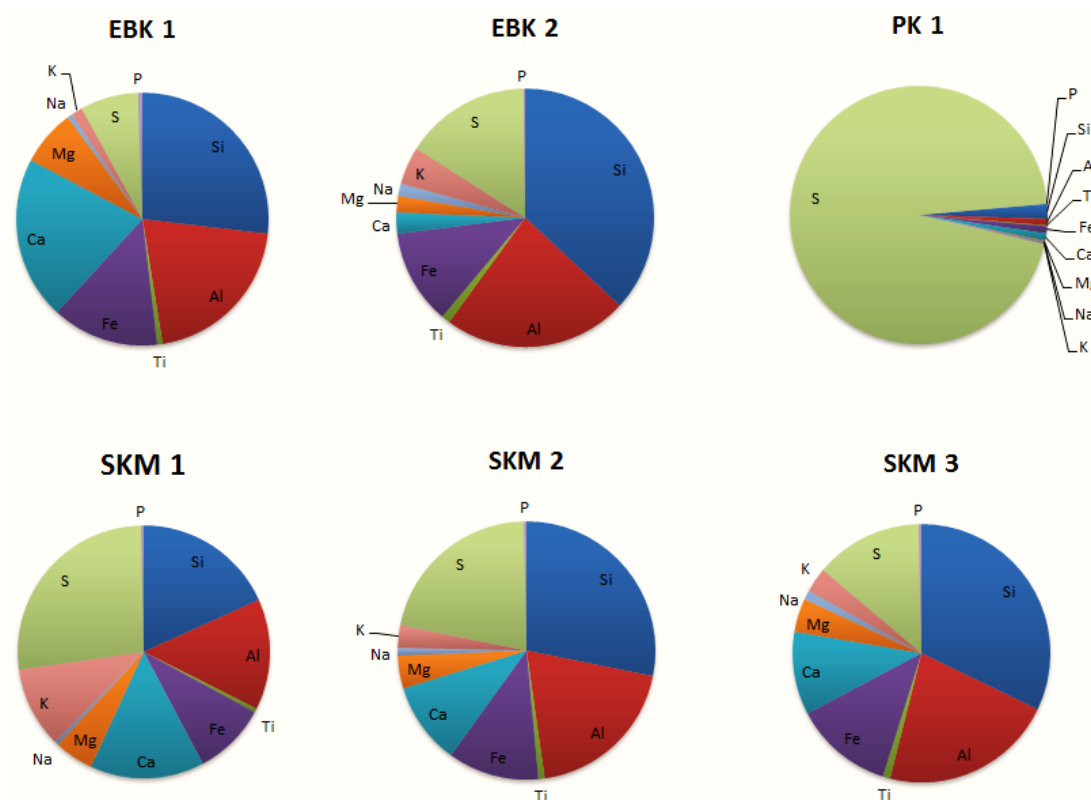


Abb. 4-3 Elementzusammensetzung der ausgewählten Kohleproben

Es wird deutlich, dass die Zusammensetzung der Asche bei verschiedenen Brennstoffen unterschiedlich ist. Im Allgemeinen ist die chemische Zusammensetzung von Asche abhängig von der Art des Nebengesteins sowie von mineralischen Verunreinigungen des Kohleflözes [11].

Dies bedeutet, dass es für eine universelle Kalibrierung der RFA zur quantitativen Bestimmung der aschebildenden Elemente sinnvoll ist, einen Kalibrierprobensatz von Kohlen aus verschiedenen Flözen und Staubkohlenmischungen zu verwenden. Die für diese Versuchsreihe untersuchten Kohleproben (Abb. 4-3) wurden deshalb nicht als Kalibrierproben verwendet.

4.2.3 Bestimmung der Aschebildner und des Schwefelgehaltes

Die Bestimmung der Elementgehalte der Aschebildner erfolgte nach definierter Messstrategie mit der RFA. Hierfür wurde, wie zuvor beschrieben, kalibriert. Die Auswertung der Elementgehalte wurde mit Hilfe der jeweiligen Software (*Software OXSAS*, wd RFA und *Software Epsilon 3*, ed RFA) durchgeführt. Nach DIN 51729-1 werden die Analysenergebnisse nicht als prozentuale Gehalte der Elemente, sondern als Oxide angegeben [54]. Demzufolge werden die Elementgehalte über die jeweiligen Molekulargewichte in die oxidischen Bestandteile umgerechnet. Da die umgerechneten Analysenergebnisse keine Aussa-

ge über die tatsächliche anorganische Verbindung in den Kohleproben erlauben, ist keine Unterscheidung zwischen brennbaren und nicht brennbaren anorganischen Bestandteilen möglich. Nach durchgeführter XRD – Messungen von Kohleaschen (Beispiel siehe Anhang Kapitel 12.1) und den Analysendaten von routinemäßigen Kohleproben aus dem Labormanagementsystem bezüglich der nicht brennbaren anorganischen Bestandteile konnte festgestellt werden, dass der Gehalt an Mineralsubstanzen vernachlässigbar klein ist. Der Gesamtschwefelgehalt ist nach DIN 51724-3 definiert als Summe aus organischen, anorganischen und mineralischen Schwefelverbindungen [27]. Im Allgemeinen wird jedoch – wie in der Literatur beschrieben – der verbrennbare Schwefelgehalt ermittelt [9, 11]. Ein Teil des Gesamtschwefels bleibt gebunden an mineralischen Bestandteilen (XRD – Messung, siehe Anhang Kapitel 12.1) in der Asche zurück. Demzufolge kann ein etwas höherer Gehalt an Schwefel per RFA detektiert werden. Weiterhin wird der Schwefelgehalt in der Elementarbilanz berücksichtigt und kann somit nicht nach DIN 51729-1 als aschebildendes Element in dieser Methode realisiert werden. Folglich ergibt sich für den Aschegehalt:

- Bestimmung der Elemente Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Na, K und P
- Umrechnung in die Oxide SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O und P_2O_5 [54]
- Bildung der Summe aus den Oxiden

4.2.4 Bestimmung des Wassergehaltes

Bei der Bestimmung des Gesamtwassergehaltes werden die Brennstoffproben in einem Hochtemperaturofen ($T = 650^\circ\text{C}$) unter Stickstoff aufgeheizt (siehe Kapitel 2.6) [43]. Dabei wird das freiwerdende (AF und Kristallwasser) bzw. auch das gebildete Wasser (Reaktionswasser) in ein sulfid-iodid-haltiges Lösungsmittel-Gemisch (Karl Fischer – Reagenz) eingeleitet. Stickstoff dient als Trägergas. In der Messzelle reagiert das Wasser mit dem anodisch oxidierten Iod. Das Ende der Reaktion wird durch einen Überschuss an Iod indiziert. Die verbrauchte Strommenge ist dem umgesetzten Wasser proportional, so dass aus dem Stromverbrauch die Wassermenge errechnet werden kann. Die Auswertung erfolgt über die *Software Aqua 40.00*.

In Kapitel 1.1.1 ist die chemische Struktur von Kohle als ein Konglomerat aus polymeren Kohlenwasserstoffen beschrieben. Die aromatischen und hydroaromatischen Ringstrukturen besitzen als Substituenten unter anderem Hydroxylgruppen. Diese spalten bei hohen Temperaturen Wasser ab. Demzufolge kann bei der Endtemperatur von 650°C nicht verifiziert werden, ob es sich bei dem Gesamtwassergehalt um die AF und Kristallwasser han-

delt oder auch um Reaktionswasser. Weiterhin ist problematisch, dass der Anteil an OH – Substituenten abhängig vom Inkohlungsgrad ist.

Die Information über den Wassergehalt der Kohlen wird benötigt für die Elementarbilanzierung und Energiebilanzierung des Hochofenprozesses sowie für die Umrechnung in den wasserfreien Bezugszustand.

Bei der zukünftigen Implementierung der RFA mit der neu entwickelten Methode soll der Wassergehalt möglicherweise mit einer Mikrowellensonde bestimmt werden. Da jedoch keine Quantifizierung der Analysenfeuchte, des Kristallwassers und des Reaktionswassers mit der coulometrischen Gesamtwasserbestimmung nach Karl Fischer möglich ist, muss eine alternative – schnelle und prozessnahe Methode – diskutiert werden. Aufgrund dieser Problematik werden zwei Varianten für die Ermittlung des „Wassergehaltes“ in festen Brennstoffen für die Elementaranalyse verfolgt:

1. Bestimmung des Gesamtwassergehaltes ohne Berücksichtigung von eventuell gebildetem Reaktionswasser [43]
2. Bestimmung der Analysenfeuchte nach DIN 51718 [24]

4.2.5 Gleichungssystem zur Berechnung des Kohlenstoff- und Sauerstoffgehaltes

Die Elementaranalyse gibt einen ersten Überblick über die chemische Zusammensetzung von Kohle. Die Hauptkomponenten sind Asche, Schwefel, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff [9-11]. Für die Umrechnung in den wasserfreien Bezugszustand wird der „Wassergehalt“ als Gesamtwassergehalt (Variante 1) und als Analysenfeuchte (Variante 2) herangezogen. Die Elementarbilanz lässt sich nach Gleichung 4-1 für den analysenfeuchten Bezugszustand (Index *an*) wie folgt beschreiben [9, 10]:

$$100 = Asche_{an} + S_{an} + N_{an} + H_{an} + C_{an} + O_{an} + H_2O \quad \text{in [Mass\%]} \quad 4-1$$

mit H_2O = Gesamtwasser oder AF

Der Sauerstoffgehalt der festen Brennstoffe wird immer rechnerisch bestimmt [9, 10]. Für den analysenfeuchten Bezugszustand gilt:

$$O_{an} = 100 - (Asche_{an} + S_{an} + N_{an} + H_{an} + C_{an} + H_2O) \quad \text{in [Mass\%]} \quad 4-2$$

mit H_2O = Gesamtwasser oder AF

Für die Berechnung des Kohlenstoff- und Sauerstoffgehaltes gehen folgende Annahmen voraus:

- analytische Bestimmung des Aschegehaltes (RFA)
- analytische Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes (RFA)
- coulometrische Gesamtwasserbestimmung nach Karl Fischer (Variante 1) [43]
- Bestimmung der Analysenfeuchte nach DIN 51718 (Variante 2) [24]
- die Elementgehalte von Wasserstoff und Stickstoff sind konstant (siehe Anhang Kapitel 12.2)

Aus Gleichung 4-1 und Gleichung 4-2 gehen zwei „unbekannte Parameter“ hervor: der Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt. Gleichung 4-2 wird für die Berechnung des Sauerstoffgehaltes verifiziert, damit ein lösbares Gleichungssystem aufgestellt werden kann. Des Weiteren fließt die Bezugsgröße „Wassergehalt“ mit unterschiedlichem Massengehalt in die Berechnung ein (Variante 1 mit dem Gesamtwassergehalt; Variante 2 mit der Analysenfeuchte).

Die Umrechnung der Parameter in den wasserfreien Bezugszustand ist nach DIN 51700 wie folgt definiert [23]:

$$x_{wf} = \frac{x_{an} \cdot 100}{100 - AF} \quad \text{in } [Mass\%] \quad 4-3$$

Ausgehend von Gleichung 4-3 wurden für die Aufstellung eines lösbaren Gleichungssystems weiter folgende Annahmen getroffen:

Der durchschnittliche Gesamtwassergehalt von 100 Staubkohlenmischungen beträgt $\bar{x} = 3.5 \text{ Mass\%}$. Der Durchschnittswert muss, damit ein lösbares Gleichungssystem erhalten wird, auf die Parameter Asche, Schwefel, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bezogen werden. Da der Gesamtwassergehalt einen höheren Massenanteil aufweist als die Analysenfeuchte, kann der Gesamtwassergehalt nicht durch die Analysenfeuchte in Gleichung 4-3 ersetzt werden. Demzufolge wird der Parameter Gesamtwassergehalt als Faktor auf die Parameter Asche, Schwefel, Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff bezogen und somit im Zähler von Gleichung 4-3 berücksichtigt. Dies erfolgt durch Addieren von 0.14 (aus $\left(\frac{3.5}{25}\right)$; 25 aus 5 Parametern – Asche, Schwefel, Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff – die in der Elementaranalyse 100% ergeben müssen) im Zähler von Gleichung 4-3 zu 100. Im Nenner der Gleichung 4-3 entfällt somit die Analysenfeuchte. Gleichung 4-4 beschreibt die Berechnung des Sauerstoffgehaltes mit dem Parameter Gesamtwassergehalt (Variante 1):

$$O_{an} = 100 - \left(\frac{Asche_{an} \cdot 100.14}{100} + \frac{S_{an} \cdot 100.14}{100} + \frac{C_{an} \cdot 100.14}{100} + \frac{H_{an} \cdot 100.14}{100} + \frac{N_{an} \cdot 100.14}{100} \right)$$

in [Mass%]

4-4

Für die Berechnung des Sauerstoffgehaltes mit der Bezugsgröße Analysenfeuchte gilt die verifizierte Gleichung 4-5 (Variante 2):

$$O_{an} = 100 - \left(\frac{Asche_{an} \cdot (100 - AF)}{100} + \frac{S_{an} \cdot (100 - AF)}{100} + \frac{C_{an} \cdot (100 - AF)}{100} + \frac{H_{an} \cdot (100 - AF)}{100} + \frac{N_{an} \cdot (100 - AF)}{100} \right)$$

in [Mass%]

4-5

Hierbei wurde ausgehend von Gleichung 4-4 die Analysenfeuchte in den Zähler eingesetzt. Die Analysenfeuchte kann direkt als Messergebnis in das Gleichungssystem einfließen, da dieser einen wesentlich geringeren Einfluss auf die Bezugsgröße wasserfrei der Parameter und demzufolge für die Elementaranalyse hat (siehe Kapitel 1.1). Die Analysenfeuchte wird für die jeweilige Kohle nach DIN 51718 ermittelt [24].

Weiterhin sind die Annahmen und Überlegungen für die Aufstellung eines lösbaren Gleichungssystems nur möglich, da es sich bei dem Parameter Sauerstoff um einen „Ausgleichswert“ handelt [9]. Mit der allgemeinen Berechnung des Sauerstoffgehaltes nach Gleichung 2-2 beziehungsweise Gleichung 4-2 sind die systematischen und zufälligen Fehler bei der Bestimmung der Hauptkomponenten (Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Schwefel, Asche, Wassergehalt) in der Kohle enthalten [9]. Für die entwickelte Methode bedeutet dies, dass alle Fehler bei der Bestimmung des Aschegehaltes, des Schwefelgehaltes, die verschiedenen Varianten der Wasserbestimmung und die Elementgehalte von Wasserstoff (H) und Stickstoff (N) in der Berechnung berücksichtigt werden.

Des Weiteren wurde festgestellt, dass die Elementgehalte von Stickstoff und Wasserstoff in einem engen Bereich von $\pm 1\text{Mass\%}$ bis max. 2Mass\% variieren (siehe Anhang Kapitel 12.2). Aus diesem Grund wurden diese Parameter für die Berechnung des Kohlenstoff- und Sauerstoffgehaltes als konstant angenommen. Für H und N gilt:

Tab. 4-3: Parameter H_{an} und N_{an}

	H_{an} [Mass%]	N_{an} [Mass%]
EBK 1	5.0	1.95
EBK 2	4.0	1.5
PK 1	5.0	2.2
SKM (1,2,3)	5.0	1.8

Die nun formulierten Gleichungssysteme wurden unter der Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes beziehungsweise der Analysenfeuchte mit der Methode der Iteration gelöst. Unter dem Begriff Iteration versteht man die sukzessive Annäherung eines mathematischen Problems an die exakte Lösung. Dies wird in *MS Excel* mit Hilfe des *Solvers* durchgeführt.

4.2.6 Berechnung des Heizwertes

Aus der chemischen Zusammensetzung (Elementaranalyse) von festen Brennstoffproben kann der Heizwert über eine empirisch ermittelte Näherungsformel berechnet werden [85-87]. Beruhend auf der als Heizwertformel bekannten *Verbandsformel* oder als *Dulong'sche Formel* für feste Brennstoffe, wird der Heizwert aus den Massenanteilen der jeweiligen Brennstoffzusammensetzung (C, H, N, O, S, und H₂O) sowie den entsprechenden Einzelheizwerten näherungsweise berechnet (ohne Berücksichtigung der Brennstoffstruktur) [85, 87]. Diese Berechnungsformel erwies sich für die Praxis häufig als zu ungenau [85]. Durch experimentell bestimmte Heizwerte hat *Werne Boie* die *Verbandsformel* modifiziert [87].

Für die Berechnung des Heizwertes werden Ergebnisse der neuen Messmethode für Kohleschüttungen in den wasserfreien Bezugszustand umgerechnet und nach der Heizwertformel nach *Boie* Gleichung 4-6 berechnet:

$$H_U = (34800 \cdot C_{wf} + 93800 \cdot H_{wf} - 10800 \cdot O_{wf} + 10500 \cdot S_{wf} - 2440 \cdot H_2O + 6300 \cdot N_{wf}) \cdot 10^{-2} \quad \text{in [kJ/kg]} \quad 4-6$$

mit H_2O = Gesamtwasser oder AF

Der Heizwert wird aus den jeweiligen Massenanteilen der Elemente dargestellt. Der Zusammenhang zwischen Brennstoffzusammensetzung und Heizwert ergibt sich aus Koeffizienten, welcher jeweils den Anteil des Elementes am Gesamtheizwert beschreibt [85, 87]. Der Koeffizient für Wasser entspricht der Kondensationsenthalpie. Die anderen Faktoren berücksichtigen den Anteil der jeweiligen Brennstoffsubstanz am Heizwert [85].

Da bei der Berechnung des Heizwertes je nach Variante der Gesamtwassergehalt oder die Analysenfeuchte berücksichtigt wird, ist zu erwarten, dass der Heizwert mit dem Anteil an AF höher ausfällt.

5 Einfluss der Partikelgröße auf die röntgenfluoreszenzspektrometrische Bestimmung der ausgewählten Elemente

Zur Beurteilung der Genauigkeit sowie zur Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze von Verfahren spielt die Probenvorbereitung eine wesentliche Rolle. Bei Brennstoffproben erfolgt die Probenaufbereitung nach DIN 51701 (bei 30°C getrocknet, 50-75% Luftfeuchtigkeit, Korngröße < 2mm) [34-38]. Bei den zu untersuchenden Kohleproben handelt es sich um ein körniges Haufwerk. Sie unterscheiden sich in Korngrößen und in den chemischen und physikalischen Eigenschaften. Zur ersten Beurteilung der Kohleschüttung und darin enthaltenen Partikel wird das Korngemisch visuell begutachtet.

5.1 Visuelle Betrachtung und Partikelanalyse

Die Partikelanalyse liefert Aussagen über Anzahl, Größe, Größenverteilung und Form nach visuellen Beurteilungskriterien. Mit optischen Analyseverfahren (z.B. Lichtmikroskopie und Bildanalyzesystemen) lassen sich Partikelanzahl, -größe und -form ermitteln. Die Partikelgröße wird normalerweise mit einem Längenmaß beschrieben [67, 68]. Bildanalyseverfahren untersuchen die projizierte Fläche einer Probe und weisen unterschiedliche Maße wie z. B. Länge, Breite und Durchmesser aus. Bei regelmäßig geformten Partikeln (kreisförmige) wird die Größe mit dem Durchmesser beschrieben, die von rechteckigen Partikeln mit der Länge einer Kante. Im Gegensatz dazu wird die Größenverteilung bei einer Siebenanalyse über die Maschenweite des Siebes ermittelt.

5.1.1 Lichtmikroskopie

Die analysenfeinen Kohleproben wurden zunächst mit einem *Stereo – Mikroskop VM* der *Fa. Olympus* mit einer 40-fachen Vergrößerung begutachtet.

Die mikroskopischen Untersuchungen wurden an Einblaskohlen mit einem Kornband von 80% < 90µm, 20-40µm und >2mm durchgeführt. Die Proben mit einer Korngrößenverteilung von 80% < 90µm zeigten eine Agglomeration der Kohlepartikel durch die Analysenfeuchte. Eine Bestimmung der Partikelform und -größe war deshalb nicht möglich. Bei dem Kornband von 20-40µm ist eine lichtmikroskopische Untersuchung von Partikelgrößen und -form aufgrund der numerischen Apertur des Objektivs nicht möglich. Des Weiteren konnte nicht sichergestellt werden, dass durch die Präparation größere Partikel

zerkleinert werden. Die Partikel >2mm konnten ohne Probenpräparation lichtmikroskopisch untersucht werden. Diese Partikel wurden ohne Fixierung auf dem Objektträger verteilt und anschließend begutachtet. Dies erfolgte mit einem Lichtmikroskop der Fa. Reichert Polyvar 2 mit Auflicht bei 50-facher Vergrößerung und angeschlossener Kamera der Fa. Olympus UC 30. Die Kamera ist direkt mit einem Rechner verbunden und ermöglicht eine sofortige Partikelanalyse.

5.1.2 Partikelformen

Bereits bei der visuellen Sichtung der Einblaskohlen und des Petrolkokes wurde deutlich, dass sich die Partikel hinsichtlich Größe, Form und Beschaffenheit unterscheiden. Ohne weitere Hilfsmittel sind Partikel größer als > 1mm erkennbar und weisen unterschiedliche Formen auf. In Abb. 5-1 und Abb. 5-2 ist eine Auswahl an Partikelformen der Kohlepartikel dargestellt.

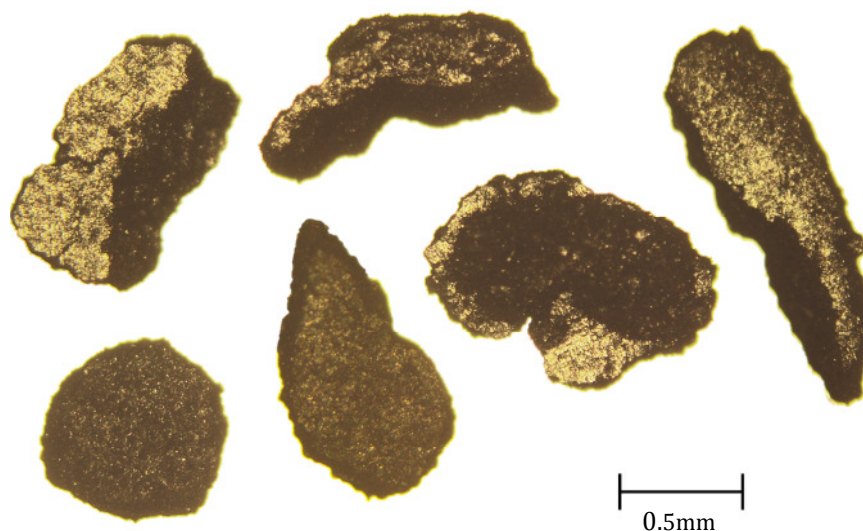


Abb. 5-1: *Unterschiedlich geformte Kohlepartikel (a)*

In Abb. 5-1 und Abb. 5-2 ist zu erkennen, dass es sich bei den Kohlepartikeln nicht um Plättchen, sondern Fragmente mit deutlichen Bruchkanten handelt, die sich in Länge, Höhe und Breite unterscheiden. Des Weiteren lassen sich vereinzelt Risse im Kohlekorn erkennen. Einige Partikel sind glänzend, andere wiederum eher matt. Ein einheitliches Erscheinungsbild der Kohlepartikel ist nicht erkennbar.

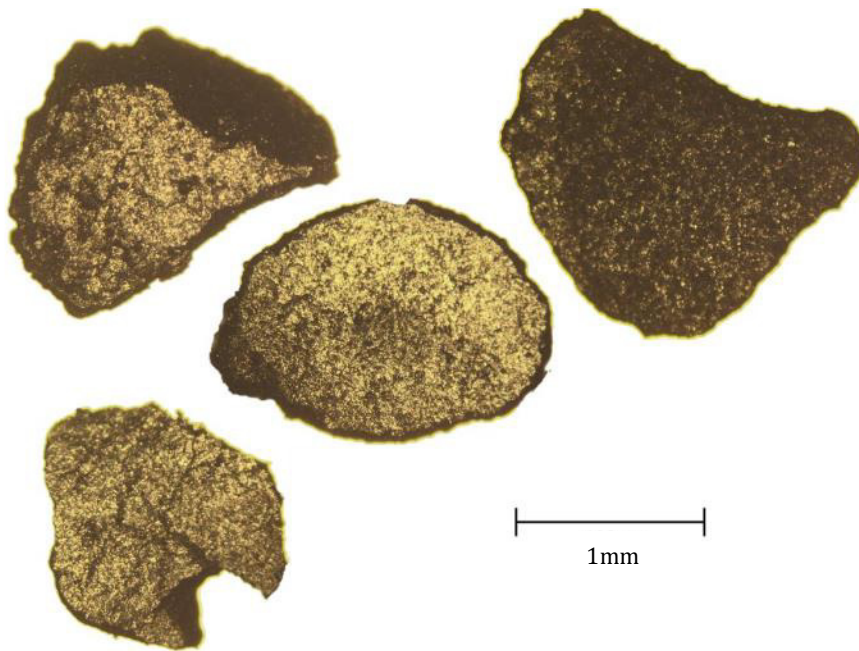


Abb. 5-2: *Unterschiedlich geformte Kohlepartikel (b)*

Aufgrund der variablen Formen der beobachteten Partikel ist davon auszugehen, dass bei dieser Versuchsreihe die unterschiedliche Härte von Kohlen und davon abhängig die Mahlbarkeit einen großen Einfluss auf die Form der Partikel und die Oberflächenbeschaffenheit hat [10, 11].

5.1.3 Schlussfolgerung und Fazit der Partikelanalyse

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Kohleproben weisen augenfällig ein heterogenes Gefüge auf. Korngrößen $> 1\text{ mm}$ sind visuell ohne Mikroskop deutlich zu erkennen. Da weiterhin die Analytik aus Pulverschüttproben erfolgen soll, spielt die Körnung eine erhebliche Rolle bei den Untersuchungen der Röntgenfluoreszenzanalyse sowie der thermischen Analyse.

Bei der lichtmikroskopischen Untersuchung der analysenfeinen Kohleproben wurde eine Vielzahl an verschiedenen Partikeln identifiziert. Neben Kohlepartikeln konnte auch vereinzelt pflanzliches Zellmaterial (aus dem Inkohlungsprozess) gefunden werden. Die Bestimmung der Partikelformen, -größe und -beschaffenheit stellt eine Möglichkeit dar, mit einfachen Mitteln eine qualitative Partikelanalyse nach visuellen Gesichtspunkten durchzuführen.

Aus den verschiedenen Partikelformen und -größen konnte festgestellt werden, dass offensichtlich die Wahl der Kohlesorte keinen signifikanten Einfluss auf die Form und Größe der Partikel haben. Es wurde geprüft, ob eine einheitliche Bewertung mittels lichtmikro-

skopischer Analyse von Kohlepartikeln möglich ist. Wegen der heterogenen Verteilung der verschiedenen Partikelgrößen und der Bildung von Agglomeraten konnte keine Bulk – Partikelanalyse durchgeführt werden. Ebenso konnte keine einheitliche Beschaffenheit der Oberfläche, d.h. Morphologie festgestellt werden. Somit wurde eine Bewertung der verschiedenen Kohlen über die Visualität auch entfallen. Deutlich zu erkennen sind aber Bruchkanten und Risse bei den einzelnen Partikeln.

Jede Kohlesorte zeichnet sich durch ihre Härte, Festigkeit und Dichte aus [10, 11]. Dies hat zur Folge, dass die Kohleproben unterschiedliche Mahlbarkeiten aufweisen. Da es sich bei den betrachteten Kohlen um aufbereitetes, analysenfeines Probenmaterial handelt, sind die verschiedenen Partikelformen, -größe und die Oberflächenbeschaffenheit auf die Probenaufbereitung und in diesem Zusammenhang auf die Mahlbarkeit zurückzuführen.

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse muss der Einfluss der Korngröße auf das Analysenergebnis untersucht werden. Hierfür wird eine Siebanalyse durchgeführt, um den Einfluss der Kornbänder auf die Bestimmung der Elementgehalte zu untersuchen. Es ist zu erwarten, dass sich die Elementgehalte zu kleiner werdenden Kornfraktionen anreichern [46, 52, 53]. Des Weiteren wird ein Mapping über die Kohleschüttung durchgeführt. Das Mapping ist eine bildgebende Verteilungsanalyse. Dies soll neben der optischen Beurteilung eine qualitative Charakterisierung der Inhomogenität des Korngemisches liefern. Nachteil des Mappings ist, dass weder eine Aussage über die Korngrößenverteilung, Partikelgrößen, -formen und -lage getroffen werden kann. Mit dem Mapping an Pulverschüttproben kann eine Fehlerabschätzung der Röntgenfluoreszenzanalyse bezüglich Inhomogenität in der Korngröße durch die Darstellung von Konzentrationsgradienten der Elemente erfolgen.

Die Partikelgröße, -form und -oberflächenbeschaffenheit sind ebenso wichtige Einflussgrößen bei der thermischen Analyse. Die Korngröße und -form wirken sich auf das Abbrandverhalten am Kohlekorn aus. Da die Kornformen und -größe (Länge, Breite, Höhe) sehr unregelmäßig sind, können ausschließlich Kornbereiche untersucht werden. Bei der thermischen Analyse ist die Oberflächenbeschaffenheit, also Morphologie von Bedeutung, da diese Eigenschaften die Entzündbarkeit und Reaktionsfähigkeit beeinflussen. Demzufolge ist eine Abhängigkeit der verschiedenen Kornbänder unter gleichen Versuchsbedingungen zu erwarten.

5.2 Einfluss der Probenvorbereitung auf die RFA

Im Rahmen dieser Arbeit sind Untersuchungen zur Durchführbarkeit der Röntgenfluoreszenzanalyse zur quantitativen Analyse der aschebildenden Elemente und des Schwefelgehaltes direkt aus der Kohleschüttung durchgeführt worden. Um die Güte von Einblaskohlen und Staubkohlenmischungen für den Hochofenprozess aufzuzeigen, wird aus den zuvor bestimmten Gehalten die Elementarzusammensetzung von Kohlen über eine Bilanz ermittelt und der Heizwert empirisch berechnet.

Da es sich bei den Kohleproben um reale Proben handelt, welche heterogene Partikelgrößen ausweisen und die quantitative Bestimmung direkt aus der Kohleschüttung erfolgen soll, ist es notwendig sich mit dem Einfluss der Korngrößenverteilung bzw. Partikelgröße auf die Fluoreszenzintensität zu beschäftigen. Dies gewährleistet die Richtigkeit des Analysenverfahrens und berücksichtigt die Matrixeinflüsse.

Die Untersuchungen zur Schichtdicke und Schwächung der Intensität in Korrelation zum Feuchtegehalt in Kohleproben wurde mit der wellenlängen – dispersiven röntgenfluoreszenzspektrometrischen Methode durchgeführt (siehe Kapitel 4.1.1). Die Elementkonzentrationen wurden mit Hilfe der Software *OXAS* und der zugrunde liegenden Kalibrierung für „Kohleschüttung“ ermittelt. Für diese Versuche wurde **EBK 1** ausgewählt, da diese Einblaskohle in der Siebanalyse einen hohen Anteil des Kornbandes $< 0,04\text{mm}$ aufwies und keine Ausreißer mit höheren Anteilen in Kornbändern $> 0,63\text{mm}$ zeigte (siehe Anhang Kapitel 12.3). Demzufolge können für die Betrachtung der quantitativen RFA Analyse Korngrößeneffekte weitestgehend minimiert werden [55, 91]. **EBK 1** zeichnet sich durch die höchste Analysenfeuchte aus. Demnach sollte der größte Verdünnungseffekt zu beobachten sein. Der Einfluss der Korngröße auf die Röntgenfluoreszenzanalyse wird im nachfolgenden Kapitel 5.3 diskutiert.

Für die Bestimmung der Schichtdicke im Probencup wurden die Cups mit drei verschiedenen Füllhöhen der Kohle versehen. Dabei entsprechen ca. 0.5cm 1.7g Kohle, ca. 1cm 4.5g und ca. 2cm 9g. Die Ergebnisse sind in Abb. 5-3 dargestellt ($n = 5$):

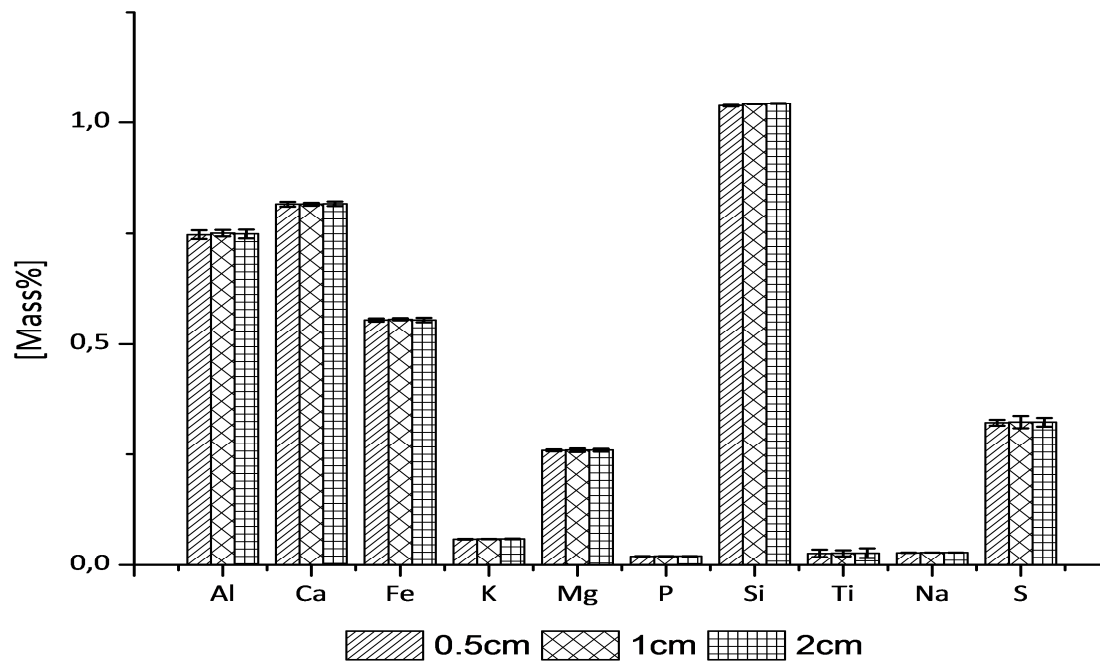


Abb. 5-3: Elementgehalte in Abhängigkeit der Schichtdicke der Probe ($n = 5$)

Die Untersuchungen zur Füllhöhe weisen keine signifikanten Unterschiede in den Elementgehalten auf ($n = 5$, Elementgehalte für die Füllhöhe 0.5cm, 1cm und 2cm sind identisch: Al 0.75Mass%, Ca 0.82Mass%, Fe 0.56Mass%, K 0.06Mass%, Mg 0.26Mass%, P 0.02Mass%, Si 1.04Mass%, Ti 0.03Mass%, Na 0.03Mass% und S 0.32Mass%). Dies bedeutet, dass die Röntgenstrahlung die Elemente aus oberflächennahen Schichten der Pulverschüttung anregt und die daraus resultierende Fluoreszenzstrahlung detektiert wird [61]. Tiefere Lagen in der Probe ($> 0.5\text{cm}$) werden nicht angeregt. Demzufolge hat die Zunahme der Schichtdicke keinen Einfluss auf die Intensität. Die Füllung der Probencups mit Probenmaterial von ca. 0.5cm gewährleistet eine ausreichende Analysentiefe und somit ein richtiges Analysenergebnis.

Um den Verdünnungseffekt bedingt durch die Analysenfeuchte zu ermitteln, wurden 3g **EBK 1** im getrockneten und im analysenfeuchten Zustand untersucht. Da die Analysenfeuchte abhängig ist von der umgebenen Luftfeuchtigkeit und Temperatur, wurde zu 3g **EBK 1** im analysenfeuchten Zustand 0.5mL destilliertes Wasser hinzu dotiert, um eine höhere Luftfeuchtigkeit zu simulieren. Da es sich bei dem zu untersuchenden Probenmaterial ausschließlich um Pulverproben handelt, musste sichergestellt sein, dass **EBK 1** nach Hinzufügen von destilliertem Wasser und Rühren weiterhin als Pulverprobe vorliegt. Dies konnte nach Zugabe von 0.5mL destilliertem Wasser gewährleistet werden.

Tab. 5-1 veranschaulicht die Abhängigkeit der Elementgehalte von der Feuchte der Probe (n = 5):

Tab. 5-1: *Elementgehalte in Abhängigkeit der Feuchte für EBK 1 (n = 5)*

Element	getrocknet (90min, 105°C)	analysenfeucht	analysenfeucht + 0.5mL dest. Wasser
Si [Mass%]	1.048 ± 0.0021	1.006 ± 0.0078	0.900 ± 0.0224
Al [Mass%]	0.755 ± 0.0007	0.715 ± 0.0064	0.648 ± 0.0128
Ti [Mass%]	0.027 ± 0.0001	0.027 ± 0.0004	0.023 ± 0.0002
Fe [Mass%]	0.563 ± 0.0006	0.556 ± 0.0049	0.453 ± 0.0053
Ca [Mass%]	0.817 ± 0.0004	0.806 ± 0.0009	0.714 ± 0.006
Mg [Mass%]	0.291 ± 0.0051	0.250 ± 0.0055	0.240 ± 0.0084
Na [Mass%]	0.043 ± 0.0099	0.038 ± 0.0097	0.038 ± 0.013
K [Mass%]	0.059 ± 0.0001	0.059 ± 0.002	0.053 ± 0.0005
S [Mass%]	0.321 ± 0.0025	0.320 ± 0.0018	0.302 ± 0.0058
P [Mass%]	0.020 ± 0.0002	0.020 ± 0.0001	0.018 ± 0.0002

Tab. 5-1 zeigt den Einfluss der Analysenfeuchte auf die Elementbestimmung im Vergleich zum getrockneten und mit destilliertem Wasser zu dotierten Probenmaterial (n = 5). Im Fall der **EBK 1**, mit dem höchsten Wassergehalt im Anlieferungszustand, ist der Verdünnungseffekt zwischen getrockneter und analysenfeuchter Probe vernachlässigbar gering. Die Abweichungen liegen im Rahmen der Messungenauigkeit (siehe Tab. 5-1). Bei der Analyse der Kohleprobe mit definierter Zugabe von destilliertem Wasser, ist ein deutlicher Verdünnungseffekt zu erkennen (siehe Tab. 5-1). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die kleineren Partikel durch einen höheren Feuchtegehalt agglomerieren und dadurch ein „größeres“ Kohlekorn simuliert wird. Dieses „größere“ Kohlekorn weist somit eine größere Oberfläche auf, welche die Wechselwirkung (Absorption und Streuung) der auftretenden Röntgenstrahlung mit den „größeren“ Kohlekörnern erhöht. Daraus resultiert eine Schwächung der Fluoreszenzstrahlung und eine geringere Signalintensität wird detektiert. Bei Dotierung höherer Anteile von destilliertem Wasser, lag das Probenmaterial nicht mehr als Pulverprobe vor und die agglomerierte Probe konnte nicht für die Versuchsreihe verwendet werden.

Zusammenfassend konnte in diesen Versuchsreihen deutlich festgestellt werden, dass die Füllhöhe keinen Einfluss auf die Intensität hat (Elementgehalte für die Füllhöhe 0.5cm, 1cm und 2cm sind identisch: Al 0.75Mass%, Ca 0.82Mass%, Fe 0.56Mass%, K 0.06Mass%, Mg 0.26Mass%, P 0.02Mass%, Si 1.04Mass%, Ti 0.03Mass%, Na 0.03Mass% und S 0.32Mass%). Die für diese Arbeit verwendete Füllhöhe der Probencups mit Probenmaterial von ca. 0.5cm sollte demnach ein genaues Analysenergebnis liefern.

Die Tatsache, dass der Vergleich von getrocknetem und analysenfeuchtem Probenmaterial (für **EBK 1** mit dem höchsten Massenanteil an Analysenfeuchte) kein signifikanter Unterschied in den Analysenergebnissen zeigte, lässt die Probenvorbereitung zu, dass die Analytik an Kohleproben im Anlieferungszustand (analysenfeucht) durchgeführt werden kann (siehe Tab. 5-1).

5.3 Einfluss der Partikelgröße auf Intensität und Mapping

Um den Effekt der Partikelgrößenverteilung auf die Fluoreszenzintensität der unterschiedlichen aschebildenden Element zu untersuchen, wurde an Realproben (**EBK 1**, **EBK 2** und **PK 1**) eine Siebanalyse durchgeführt (siehe Anhang Kapitel 12.3). Nach der Siebung wurden die erhaltenen Partikelfractionen mittels wellenlängen – dispersiver Röntgenspektrometrie untersucht.

Durch die Aufbereitung zu analysenfeinem Probenmaterial werden Partikel mit unregelmäßiger Größe und Form erzeugt. Diese Partikel sind nicht homogen in der Probe verteilt. Es soll geprüft werden, ob die Korngrößenvarianz in der Kohle zu einer Konzentrierung der aschebildenden Elemente in bestimmten Korngrößen führt.

In der Arbeit von *Weber* sind Korngrößeneffekte für röntgenspektroanalytische Untersuchungen als vernachlässigbar klein und die Proben als homogen definiert, wenn die Schwächung der Röntgenstrahlung und somit die Intensität, die das Korn eines Zweistoffsystems ($\text{SrF}_2\text{-SiO}_2$) bewirkt, vernachlässigbar klein ist [89]. Da Kohleproben aus Mehrkomponentensystemen bestehen und teilweise hohe Unterschiede in den Konzentrationen in Abhängigkeit des Kornbandes aufweisen, ist zu überprüfen, ob der Einfluss der Korngröße auf die detektierte Intensität vernachlässigt werden kann.

In Abb. 5-4 ist die Abhängigkeit der Elementgehalte vom Kornband exemplarisch für Calcium, Silicium und Schwefel der Einzelkohlen **EBK1**, **EBK 2** und **PK 1** dargestellt:

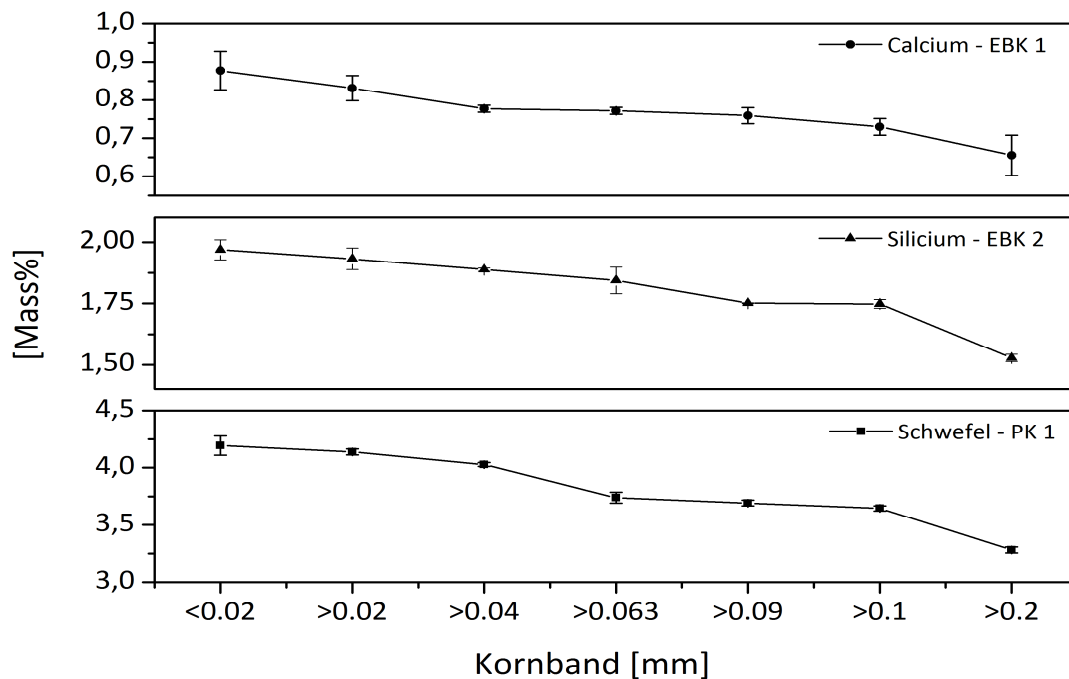


Abb. 5-4: Elementgehalte [Mass%] in Abhängigkeit des Kornbandes

Für die untersuchten Kornbänder ist eine Zunahme unterschiedlicher Ausprägung der Röntgenfluoreszenzintensität zu kleineren Kornfraktionen zu beobachten (siehe Abb. 5-4). Dies bestätigt die Aussagen von *Bernstein* und *Claisse* und die experimentellen Versuche von *Kiss* und *Kuhn et. al.*, dass die Intensität – am Beispiel von Silicium – zu kleineren Korngrößen zunimmt [46, 52, 53].

Bei der Analyse der Kornbänder zeigte sich für ausgewählte aschebildenden Elemente und Schwefel bei **EBK 1** eine deutliche Abhängigkeit der Calcium Konzentration von der Korngröße (<0.02mm 0.8771Mass%, >0.02mm 0.8314Mass%, >0.04mm 0.777Mass%, >0.063mm 0.7718Mass%, >0.09mm 0.7592Mass%, >0.1mm 0.7296Mass%, >0.2mm 0.6551Mass%).

Dies gilt auch für die Silicium Konzentrationen der **EBK 2** (<0.02mm 1.9693Mass%, >0.02mm 1.9324Mass%, >0.04mm 1.8881Mass%, >0.063mm 1.8444Mass%, >0.09mm 1.7513Mass%, >0.1mm 1.7484Mass%, >0.2mm 1.5279Mass%).

Bei **PK 1** mit einer hohen Konzentration an Schwefel wird dies besonders deutlich ($C_{\text{Schwefel}} > 3\text{Mass\%}$; $<0.02\text{mm}$ 4.1941Mass%, $>0.02\text{mm}$ 4.1383Mass%, $>0.04\text{mm}$ 4.0283Mass%, $>0.063\text{mm}$ 3.7386Mass%, $>0.09\text{mm}$ 3.6913Mass%, $>0.1\text{mm}$ 3.6455Mass%, $>0.2\text{mm}$ 3.2809Mass%).

Welchen Einfluss die Konzentrationsgradienten der analysenfein aufbereiteten Kohleproben haben oder ob diese Verteilung signifikant für die jeweilige Kohlesorte ist, soll mit Hilfe eines Mappings überprüft werden. Das Mapping ist eine bildgebende Elementverteilungsanalyse und soll in dieser Arbeit als qualitative Charakterisierung der Inhomogenität des Korngemisches beitragen. Hierbei wird die Kohleprobe kontinuierlich mit einer fokussierten Röntgenstrahlung gescannt. Für jeden einzelne Messpunkt existiert ein vollständiges Röntgenfluoreszenzspektrum. Diese zweidimensionalen Elementverteilungsdaten werden mit Hilfe einer 3D – Software zu einer räumlichen Elementverteilung konstruiert. Die 3D – Analyse ermöglicht die Visualisierung von Elementkonzentrationsgradienten der Probe. Aufgrund der Zunahme der Elementkonzentration zu kleiner werdenden Kornbändern (siehe Anhang Kapitel 12.4), sollten Konzentrationsgradienten der Elemente in der 3D – Verteilungsanalyse sichtbar werden. Es ist zu erwarten, dass Elemente mit einer geringen Konzentration – beispielsweise Magnesium – höhere Konzentrationsgradienten aufweisen als Elemente mit höherem Massengehalt.

Das Mapping wurde mit der wellenlängen – dispersiven röntgenfluoreszenzspektrometrischen Methode durchgeführt [90]. Es wurden jeweils 4g Probe pro Element unter Helium analysiert. Als Folie diente eine 3.5µm Mylar – Folie.

Für die Mapping – Analyse wurden folgende Parameter gewählt:

Elliptische Maske: 1.5mm

Abstand der Messpunkte: 2mm

Messzeit: 4s

Es wurden ca. 140 Messpunkte aufgenommen. Da aus zeitlichen Gründen nicht alle aschebildenden Elemente untersucht werden konnten, wurde zuvor eine Auswahl der Elemente S, Al, Fe, Ca, P, K und Mg getroffen. Beim Mapping erfolgt keine Drehung der Probencups, damit die zu untersuchende Inhomogenität nicht gemittelt wird. Es lassen sich aufgrund der Größe der elliptischen Maske von 1.5mm weder eine Aussage über die Korngrößenverteilung noch über Partikelgrößen, -formen und -lage treffen.

In Abb. 5-5 und Abb. 5-6 sind exemplarisch die Mappings der **EBK 1** und **SKM 2** dargestellt:

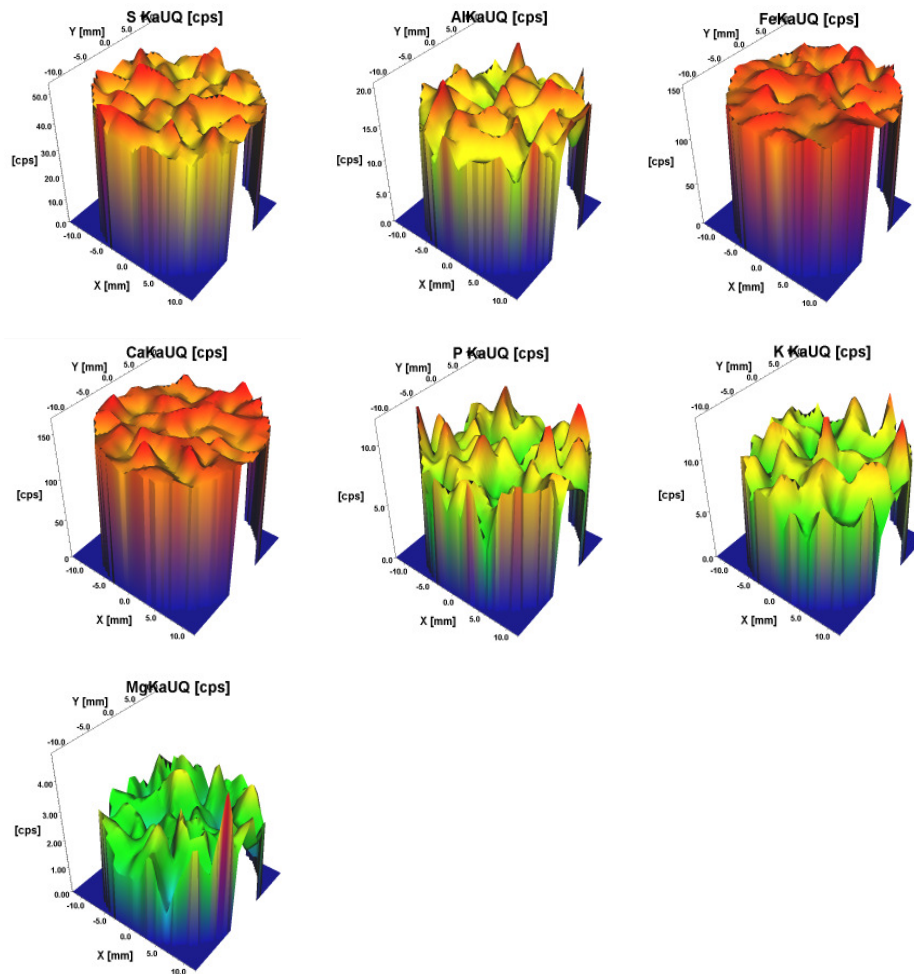


Abb. 5-5: Mapping der Einblaskohle EBK 1

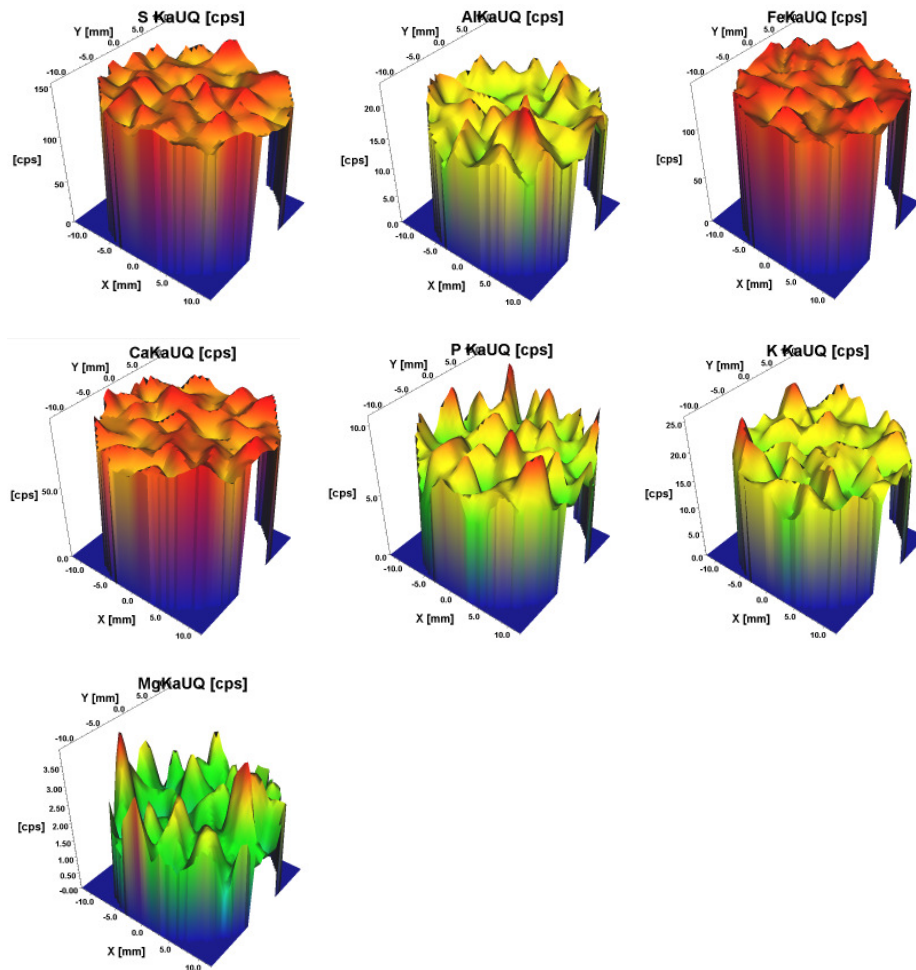


Abb. 5-6: Mapping der Staubkohlenmischung SKM 2

Es ist zu erkennen, dass bezogen auf die Gesamtanregungsfläche – wie zu erwarten war – eine heterogene Intensitäts- bzw. Konzentrationsverteilung der Elemente vorliegt. Es gibt Bereiche mit geringen und hohen Intensitäten eines Elementes. Zudem wird deutlich, dass Elemente, welche eine geringe Konzentration vorliegen, wie beispielsweise Magnesium, eine stärkere Heterogenität in der Intensität der Signale und der daraus ermittelten 3D – Struktur zeigen.

Zusammenfassend lässt sich aus den Untersuchungen der Kornfraktionen bestätigen, dass sich die Elementkonzentration zu kleineren Kornbändern anreichert (siehe Abb. 5-4, Abb. 5-7 und Anhang Kapitel 12.4). Weiterhin sind bei Elementen mit geringer Konzentration in der Kohleprobe eine vernachlässigbar geringe Zunahme aufgezeigt worden:

beispw. **PK 1**:

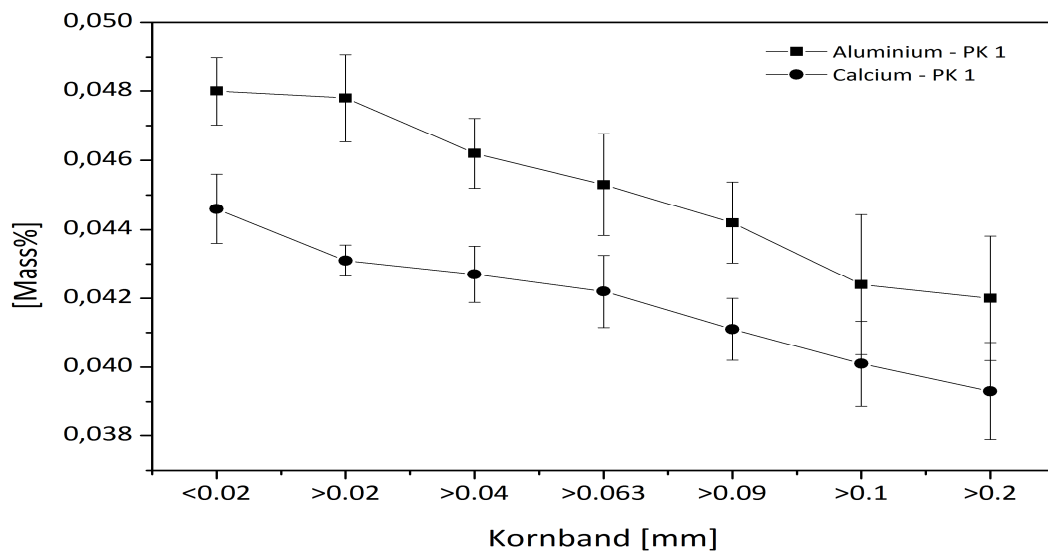


Abb. 5-7: **Abhängigkeit der Konzentration von Al und Ca von PK1 vom Kornband**

Unterschiede sind in den Mappings der Elemente durch die lokalen Spitzen aufgrund von Konzentrationsgradienten dargestellt (siehe Abb. 5-5 und Abb. 5-6: Mg, Al, P, K). Elemente mit einer geringen Konzentration sind sehr heterogen in der Probe verteilt. Positiv zu bewerten ist, dass bei Elementen wie zum Beispiel bei Calcium mit einem deutlichen Anstieg der Konzentration zu kleineren Kornfraktionen (**EBK 1**: <0.02mm 0.8771Mass%, >0.02mm 0.8314Mass%, >0.04mm 0.777Mass%, >0.063mm 0.7718Mass%, >0.09mm 0.7592Mass%, >0.1mm 0.7296Mass%, >0.2mm 0.6551Mass%), sich trotzdem dies nicht durch lokale Spitzen (hoher Konzentrationsgradient) in der grafischen Darstellung des Mappings widerspiegelt. Die Konzentrationsgradienten von Elemente mit höherer Konzentration sind im Vergleich zu geringen Elementkonzentrationen im Mapping weniger stark ausgeprägt (siehe Abb. 5-5; Vgl. Ca (0.817Mass%) und K (0.059Mass%)).

Die direkte Bestimmung der aschebildenden Elemente und des Schwefels aus der Kohleschüttung unter Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse sollte möglich sein. Ein Auftreten von Korngrößeneffekten ist für die ausgewählten Proben vernachlässigbar klein.

5.4 Anforderungen an Kalibrierproben

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Brennstoffaschen in Kohlematrices ist es wichtig, geeignete Proben für die Kalibrierung zu verwenden, die den später untersuchten Proben möglichst ähnlich sind [59, 94]. Dabei ist zu beachten, dass die Kalibrierproben hinsichtlich der physikalischen und chemischen Eigenschaften mit den Analysenproben übereinstimmen.

Zur Kalibrierung der röntgenfluoreszenzspektrometrischen Methoden können grundsätzlich mehrere Verfahren angewandt werden, wobei die Wahl abhängig von dem vorliegenden Analysenproblem ist. Die Standardaddition oder die Verwendung eines internen Standards ist für das Ziel, eine Methode für on-line Messungen zu entwickeln, nicht geeignet. Die Durchführung von Messungen durch Zumischen von Standardelementen in bekannter Konzentration ist zeitaufwändig und erfordert eine Homogenisierung, um sicher zu stellen, dass die Standardproben von der Kohlematrix umgeben sind. Dies ist besonders schwierig bei der Analytik von Feststoffen und bei on-line Analyseverfahren.

Dementsprechend wurde eine Kalibrierung der röntgenfluoreszenzspektrometrischen Methode mit geeignetem Probenmaterial durchgeführt. Zertifizierte Kohlestandards weisen verschiedene probenspezifische Faktoren auf (z.B. chemische Zusammensetzung, Konzentration, Korngröße), welche für die Messapplikation nicht geeignet sind, da die Kalibrierproben den später zu analysierenden Proben in Bezug auf Probenbeschaffenheit und Matrix ähnlich sein sollten. Aus diesem Grund wurden unterschiedliche Kohleproben der *ThyssenKrupp Steel Europe AG* als Referenzproben verwendet. Diese sind in der organischen und anorganischen Matrix den zu analysierenden Proben ähnlich und erfüllen somit die Anforderungen von Referenzproben. Dies hat den großen Vorteil, dass Matrixeinflüsse sehr gut kompensiert werden können und ist Grundvoraussetzung für eine quantitative Bestimmung mit der RFA [59, 94].

In der Röntgenfluoreszenzanalyse wird die chemische Zusammensetzung der Probe über die gemessenen Intensitäten für jedes Element ermittelt. Die Intensität ist hierbei definiert durch die pro Zeiteinheit ([s]) im Detektor auftreffenden Impulse ([cps]). Demzufolge ist die Konzentration eines Analyten eine Funktion seiner Impulse. Von großer Bedeutung für die Kalibrierung ist die umgebene Matrix. Je ähnlicher die Matrix sowie die Elementgehalte der Kalibrierproben mit den später zu untersuchenden Proben sind, umso höher ist die Genauigkeit der Ergebnisse der quantitativen Analyse. Zur Kalibrierung der Methode „Kohleschüttung“ wurde eine Kalibrierprobenserie unterschiedlicher Konzentrationen an aschebildenden Elementen und des Schwefelgehaltes verwendet.

Zur Kalibrierung der in dieser Arbeit angewandten röntgenfluoreszenzspektrometrischen Verfahren (wd RFA und ed RFA) wurden dieselben Standardproben genutzt. Zu beachten ist, dass Effekte aufgrund von unterschiedlichen Korngrößen oder Dichten der Kohlen nicht berücksichtigt werden. Die Anforderung, dass 80% der Verteilung mit der Korngröße von $< 90\mu\text{m}$ ist gewährleistet. Deshalb wurde für die Kalibrierung eine Serie aus verschiedenen Kohleproben und Staubkohlenmischungen verwendet. Die Kalibrierproben wurden zuvor mittels ICP – OES auf ihre Elementgehalte untersucht [91].

In Abb. 5-8 ist exemplarisch die grafische Kalibrierfunktion für Aluminium in Kohle dargestellt.

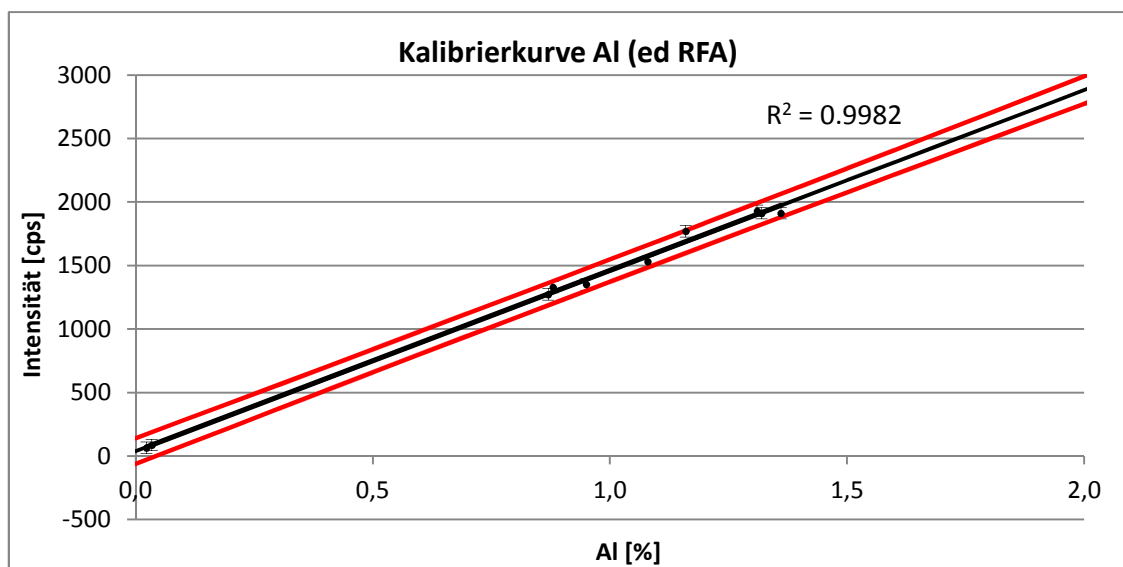


Abb. 5-8: Kalibrierkurve für die Bestimmung von Al mittels energie – dispersiver RFA

Zur Bestimmung der Kalibrierfunktion wurde in Vorversuchen die Lage der auszuwertenden Linien für die ausgewählten Elemente ermittelt. Gemessen wurden die Nettointensitäten der K_{α} – Röntgenfluoreszenzlinien.

6 Quantitative Analyse von Einblaskohlen und Staubkohlenmischungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Messmethode zur quantitativen Bestimmung der aschebildenden Elemente und des Schwefels direkt aus der Kohleschüttung entwickelt. Aufbauend aus der Elementanalyse mit der Röntgenfluoreszenzanalyse konnte die Elementarzusammensetzung der Kohle sowie der Heizwert abgeleitet werden.

Der Einsatz einer später aufzubauenden on-line Röntgenfluoreszenzanalyse bei Staubkohlenmischungen sollte beispielsweise direkt am Kohlesilo angeschlossen werden.

6.1 Experimentelle Durchführung

Nach Kalibrierung der röntgenfluoreszenzspektrometrischen Methoden werden die Analysen wie folgt durchgeführt:

RFA: Die Probencups für die RFA werden ca. 0.5cm mit analysenfeinem Kohlematerial gefüllt und anschließend durch leichtes Schütteln auf der 6µm dicken Polypropylen – Folie (wd RFA) bzw. Mylar – Folie (ed RFA) verteilt. Anschließend wird der Probencup 3x leicht auf der Tischplatte aufgeschlagen, um eine weitgehend einheitliche Schüttdichte zu gewährleisten. Die Analysendauer beträgt ca. 8min. Nach dem Datenimport in *MS Excel* erfolgt die Berechnung des Aschegehaltes.

H₂O: Parallel zu der RFA – Messung wird der Gesamtwassergehalt und die Analysenfeuchte bestimmt.

Die Bilanz der Elementarzusammensetzung von Kohle sowie die Berechnung des Heizwertes werden anschließend mit dem zuvor erwähnten iterativen Verfahren durchgeführt. Des Weiteren werden alle Analysenergebnisse in den Bezugszustand wasserfrei umgerechnet. Der Wasserstoffgehalt ergibt sich aus dem C/H – Verhältnis mit 20/1. Für den Vergleich der Ergebnisse wurde parallel die Analytik nach DIN – Verfahren ausgeführt (siehe Kapitel 2).

6.2 Ergebnisse und Diskussion der quantitativen Analyse von Einblaskohlen und Staubkohlenmischung

6.2.1 Validierung der Analysenmethode

Grundlage zur Erfassung und Bewertung von chemischen Prüfverfahren ist die Validierung [92, 93]. Voraussetzung der entwickelten Analysenmethode ist die Festlegung des Arbeitsbereiches, Mess- und Arbeitsvorschrift sowie die Kalibrierung. Im Rahmen der Validierung sind die Ermittlung eines richtigen Analysenresultats und die Leistungsfähigkeit der Analysenmethode durch statistische Kenndaten zu bestimmen. Die Kenndaten beinhalten sowohl Richtigkeit und Präzision als auch Nachweis- und Bestimmungsgrenze [92]. Weiterhin muss eine Fehlerbetrachtung über das gesamte analytische Verfahren durchgeführt werden.

Die Beurteilung eines Messverfahrens über analytische Kenndaten ist nur möglich, wenn die Analysenmethode standardisiert ist [93]. Hierfür wurden die DIN – Verfahren (siehe Kapitel 2) für die Elementaranalyse und für die Elementgehalte der Brennstoffasche die Methode der ICP – OES herangezogen.

Bei der Qualitätssicherung werden Kontrollproben in Form von realen Proben verwendet. Für die Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze wurden Messungen ($n = 10$) am kleinsten Standard mit geringster Elementkonzentration durchgeführt (Al = 0.023Mass%, Ca = 0.027Mass%, Fe = 0.022Mass%, K = 0.003Mass%, Mg = 0.004Mass%, Na = 0.008Mass%, P = 0.001Mass%, S = 0.22Mass%, Si = 0.044Mass%, Ti = 0.002Mass%).

6.2.1.1 Bestimmung der aschebildenden Elemente mittels röntgenspektrometrischer Analyse

In Tab. 6-1 ist die Standardabweichung und in Tab. 6-2 sind die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, welche durch eine Mehrfachmessung ($n = 10$) ermittelt wurden, enthalten.

Die Bestimmung der Standardabweichung wurde an Realproben durchgeführt. Diese Proben wurden ferner sowohl mit der ICP – OES Methode als auch für den Schwefelgehalt mit den in Kapitel 2.4 beschriebenen DIN – Methoden untersucht [84]. Diese Ergebnisse dienen als Referenz.

Tab. 6-1: **Standardabweichung der Analysenergebnisse**

Element	Standardabweichung [%]	
	wd RFA	ed RFA
Al	0.95	0.71
Ca	0.51	1.29
Fe	0.76	0.78
K	0.05	1.32
Mg	3.46	3.50
Na	11.86	3.53
P	0.56	1.23
S	0.57	0.90
Si	0.44	1.31
Ti	0.46	0.94

Aus den Ergebnissen der Tab. 6-1 lässt sich eine gute Übereinstimmung der Wiederholbarkeit der röntgenfluoreszenzspektrometrischen und der ICP – OES Methode sowie der Verbrennungsmethode für die Bestimmung des Schwefelgehaltes erkennen. Bei der Analyse mit wd RFA und ed RFA liegt die Standardabweichung für die Bestimmung der Elemente Al, Ca, Fe, K, P, S, Si, Ti < 1%; Ausnahme: Na: wd RFA 11.86%, ed RFA 3.53%; Mg ~ 3.5%. Die Standardabweichung für die Bestimmung der sehr leichten Elemente Natrium und Magnesium sind im Vergleich zu Elementen Al, Ca, Fe, K, P, S, Si, Ti hoch (siehe Tab. 6-1). Ursachen hierfür sind zum einen besonders für Natrium die geringe Elementkonzentration, die zu größeren Schwankungen in den Analyseergebnissen führt und zum anderen die Detektion der niederenergetischen Röntgenstrahlung dieser Elemente [61].

6.2.1.2 Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Mit der Nachweisgrenze (*kurz **NWG***) und der Bestimmungsgrenze (*kurz **BG***) wird die Leistungsfähigkeit eines Analyseverfahrens beschrieben. Für die Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze wurden Wiederholungsmessungen (n = 10) durchgeführt. Die Nachweisgrenze wird nach der Leerwertmethode ermittelt, da es keine geeignete und repräsentative Standardsubstanz von Kohle für die Röntgenfluoreszenzanalyse gibt (chemische Zusammensetzung, Elementkonzentration, Korngröße). In diesem Fall kann die Nachweisgrenze nicht mit Hilfe der Kalibrierdaten berechnet werden [95]. Stattdessen wird die Nachweisgrenze über Mehrfachbestimmungen des kleinsten Standards mit ge-

ringster Elementkonzentration ermittelt. Die Mehrfachbestimmung ($n = 10$) muss Ausreißer frei und ohne negative Ergebnisse erfolgen [93].

Die Nachweisgrenze ist die kleinste Konzentration bzw. Menge eines Elementes, welche mit einer definierten statistischen Sicherheit nachgewiesen werden kann ($\alpha = 5\%$). Aus der Standardabweichung von $n = 10$ Messungen aus Leerproben wird die Nachweisgrenze für die aschebildenden Elemente und des Schwefels in Kohle nach DIN 32645 ermittelt [96].

Um eine quantitative Aussage über die noch nachzuweisende Konzentration zu erhalten, wird die Bestimmungsgrenze ermittelt. Demzufolge ist die Bestimmungsgrenze diejenige Konzentration, bei der die vorgegebenen Anforderungen an die Präzision erfüllt werden. In der Praxis wird die Bestimmungsgrenze durch eine relative Ergebnisunsicherheit von $1/3$ durch Multiplizieren der Nachweisgrenze mit dem Faktor 3 ermittelt (Schnellabschätzung) [92, 93, 96].

Ein Analysenergebnis $> \text{NWG}$ aber $< \text{BG}$ heißt, dass der Analyt nachgewiesen werden kann, jedoch seine Konzentration unsicher ist. Resultate mit $> \text{BG}$ können quantitativ sicher ermittelt werden.

Für die Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurden Mehrfachmessungen ($n = 10$) an dem kleinsten Standard mit geringster Elementkonzentration durchgeführt (Al = 0.023Mass%, Ca = 0.027Mass%, Fe = 0.022Mass%, K = 0.003Mass%, Mg = 0.004Mass%, Na = 0.008Mass%, P = 0.001Mass%, S = 0.22Mass%, Si = 0.044Mass%, Ti = 0.002Mass%). Die NWG und BG der Spektrometer sind in Tab 6-2 dargestellt:

Tab. 6-2: *Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der röntgenfluoreszenzspektrometrischen Methoden zur Bestimmung der ausgewählten Elemente*

Element	NWG [Mass%]		BG [Mass%]	
	wd RFA	ed RFA	wd RFA	ed RFA
Al	0.0010	0.0082	0.0031	0.0247
Ca	0.0006	0.0027	0.0018	0.008
Fe	0.0003	0.0065	0.0009	0.0195
K	0.0002	0.0012	0.0005	0.0035
Mg	0.0032	0.0052	0.0096	0.0156
Na	0.0037	0.0039	0.0111	0.0117
P	0.0002	0.0044	0.0005	0.0131
S	0.0004	0.0047	0.0011	0.0140
Si	0.0012	0.0089	0.0036	0.0266
Ti	0.0000	0.0009	0.0001	0.0028

Auch bei den Nachweisgrenzen und Bestimmungsgrenzen ist deutlich zu erkennen, dass diese für die Elemente Natrium und Magnesium deutlich höher liegen als die bei den anderen untersuchten Elemente (siehe Tab. 6-2):

NWG: wd RFA: K 0.0002Mass% zu Mg 0.0032Mass% und Na 0.0037Mass%

ed RFA: K 0.0012Mass%, Mg 0.0052Mass%, Na 0.0039Mass%

BG: wd RFA: K 0.0005Mass% zu Mg 0.0096Mass% und Na 0.0111Mass%;

ed RFA: K 0.0035Mass%, Mg 0.0156Mass%, Na 0.0117Mass%

Weiterhin sind die Nachweisgrenzen und Bestimmungsgrenzen bei den Analysen mittels energie – dispersiver RFA etwas höher im Vergleich zur wellenlängen – dispersiven RFA (siehe Tab. 6-2):

NWG: wd RFA: Al 0.0010Mass%, Ca 0.0006Mass%, Fe 0.0003Mass%

ed RFA: Al 0.0082Mass%, Ca 0.0027Mass%, Fe 0.0065Mass%

BG: wd RFA: Al 0.0031Mass%, Ca 0.0018Mass%, Fe 0.0009Mass%

ed RFA: Al 0.0247Mass%, Ca 0.008Mass%, Fe 0.0195Mass%

Grund hierfür ist die Auflösung und Empfindlichkeit des Halbleiterdetektors [76].

Die ed RFA ist nicht so nachweisstark wie die wd RFA, ist aber für die Elementanalyse der Aschebildner und des Schwefels in Kohle geeignet, da die Elemente der Kohle nachgewiesen und die Massengehalte bestimmt werden können (siehe Tab. 6-2):

NWG: wd RFA: bspw. P 0.0002Mass%, S 0.0004Mass%, Si 0.0012Mass%, Ti 0.000Mass%
ed RFA: P 0.0044Mass%, S 0.0047Mass%, Si 0.0089Mass%, Ti 0.0009Mass%

BG: wd RFA: bspw. P 0.0005Mass%, S 0.0011Mass%, Si 0.0036Mass%,
Ti 0.0001Mass%
ed RFA: P 0.0131Mass%, S 0.0140Mass%, Si 0.0266Mass%, Ti 0.0028Mass%.

6.2.1.3 Genauigkeit der Elementaranalyse

Der Oberbegriff für Präzision und Richtigkeit ist Genauigkeit. Die Genauigkeit beschreibt den Gesamtfehler aus dem zufälligen Fehler und den systematischen Fehlern. Ein zufälliger Fehler macht ein Messergebnis unsicher und beeinflusst die Präzision. Ein systematischer Fehler hingegen verfälscht ein Messergebnis und wirkt sich auf die Richtigkeit aus.

Die Präzision einer Methode gibt an, wie stark die erfassten Analysendaten aufgrund von zufälligen Fehlern streuen. Dabei wird die Wiederholbarkeit der Messergebnisse bestimmt. Hierfür wurde eine Mehrfachbestimmung ($n = 15$) einer Kohleprobe durchgeführt. Da die Mehrfachbestimmung ($n = 15$) nicht ausschließlich die gleiche Einwaage, Analysenfeuchte, Schüttdichte und Korngrößenverteilung aufweist, wird die Wiederholbarkeit insgesamt erhalten. Die Präzision wird statistisch durch die Standardabweichung (*kurz **STABW***) beziehungsweise dem Vertrauensbereich beschrieben. Der Vertrauensbereich wurde mit einer statistischen Sicherheit von 95% ermittelt [88].

Die Richtigkeit einer Methode beschreibt die Abweichung vom Referenzwert und einem Mittelwert aus einer Mehrfachbestimmung ($n = 15$) durch systematische Fehler. Demzufolge ist die Richtigkeit ein Maß für die Abweichung vom „wahren Wert“. Die Richtigkeit wird durch den Vergleich der Analysenergebnisse aus der RFA Bestimmung mit den Analysenergebnissen aus validierten DIN – Methoden verglichen (siehe Kapitel 2). Hierbei wird ein Soll / Ist – Vergleich an den Kohleproben durchgeführt.

Im Rahmen der Vergleichsmessungen von den direkt bestimmten Analysenergebnissen nach DIN – Methoden (siehe Kapitel 2) zu den berechneten Daten aus der RFA Auswertung, sind die im Folgenden dargestellten Ergebnisse zur Qualitätssicherung gegenübergestellt.

In Abb. 6-1 bis Abb. 6-4 sind die Analysenergebnisse nach DIN – Methoden (bezeichnet mit TKSE) im Vergleich zu der Auswertung der neu entwickelten Methode, exemplarisch für **EBK 1** und **SKM 2**, dargestellt (Elementgehalte tabellarisch im Anhang, Kapitel 12.7). Die maximale Standardabweichung wurde nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ermittelt. Es wurde eine 15-fache Messung ($n = 15$) mit der – für jede Methode – entsprechenden Auswertung durchgeführt. Die Ergebnisse beziehen sich auf den wasserfreien Bezugszustand. Weitere Anwendungsbeispiele sind im Anhang Kapitel 12.7 dargestellt.

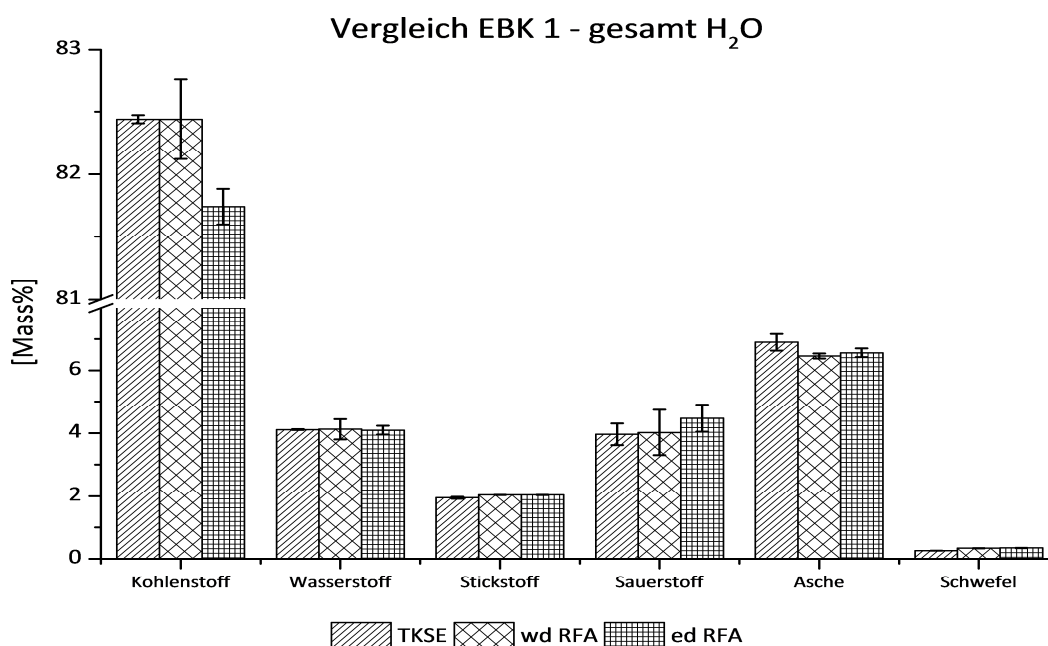


Abb. 6-1: *Validierung der RFA – Methoden – Analyse von EBK 1 unter Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes*

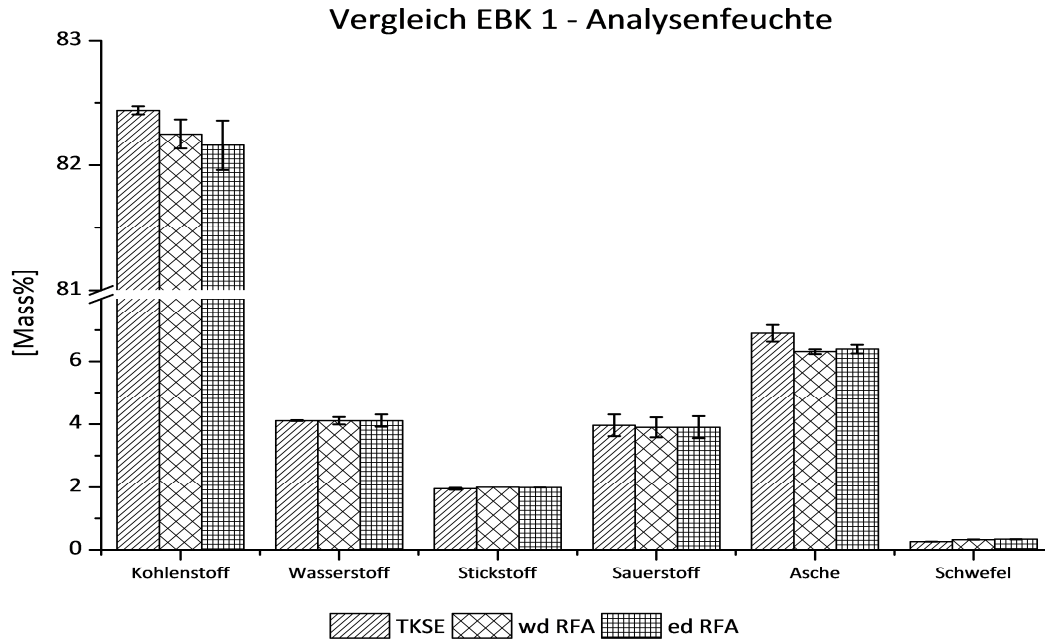


Abb. 6-2: Validierung der RFA - Methoden - Analyse von EBK 1 unter Berücksichtigung der Analysenfeuchte

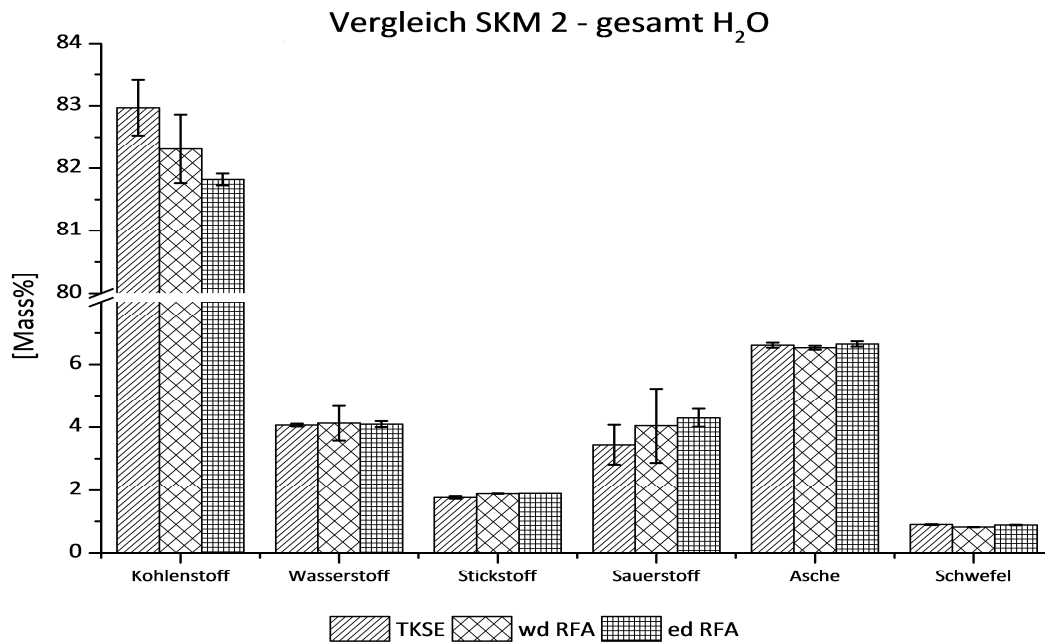


Abb. 6-3: Validierung der RFA - Methoden - Analyse von SKM 2 unter Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes

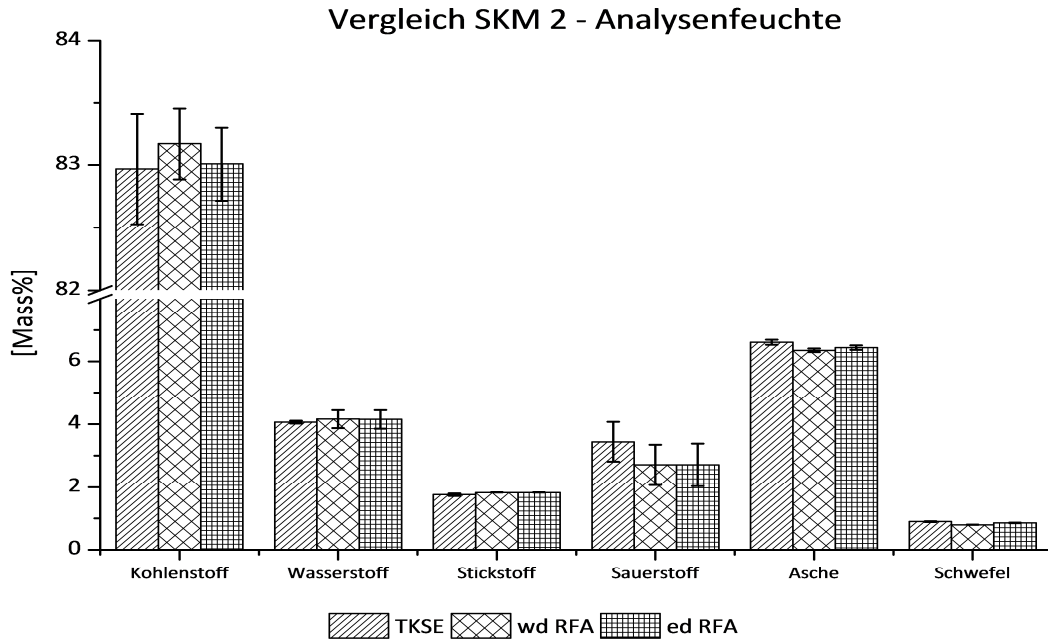


Abb. 6-4: *Validierung der RFA – Methoden – Analyse von SMK 2 unter Berücksichtigung der Analysenfeuchte*

In der Auswertung der Elementaranalyse sind Differenzen im Kohlenstoffgehalt von ca. 1Mass% zu beobachten (Abb. 6-1 bis Abb. 6-4 und siehe Kapitel 2.2, Anhang Kapitel 12.7):

Kohlenstoff_{wf}: EBK 1

TKSE: 82.44Mass% ± 0.033Mass%

unter Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes:

wd RFA: 82.44Mass% ± 0.317Mass%

ed RFA: 81.74Mass% ± 0.142Mass%

unter Berücksichtigung der Analysenfeuchte:

wd RFA: 82.25Mass% ± 0.117Mass%

ed RFA: 82.16Mass% ± 0.197Mass%

Der Sauerstoffgehalt, als „Ausgleichswert“, erreicht eine Genauigkeit innerhalb der max. Standardabweichung (Abb. 6-1 bis Abb. 6-4 und siehe Kapitel 2.5, Anhang Kapitel 12.7):

Sauerstoff_{wf}: SKM 2

TKSE: 3.44Mass% \pm 0.627Mass%

unter Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes:

wd RFA: 4.04Mass% \pm 1.177Mass%

ed RFA: 4.29Mass% \pm 0.282Mass%

unter Berücksichtigung der Analysenfeuchte:

wd RFA: 2.71Mass% \pm 0.657Mass%

ed RFA: 2.71Mass% \pm 0.674Mass%

Da der Gehalt an Sauerstoff und Kohlenstoff berechnet wird und in den aufgestellten Gleichungssystemen eine Variation im Wassergehalt vorgenommen wurde, müssen die Unterschiede der Elementgehalte von Kohlenstoff und Sauerstoff demzufolge aus dem Wassergehalt rühren.

Wasserstoff, Stickstoff, Aschegehalt und Schwefel zeigen eine gute Korrelation mit den Ergebnissen, die aus den Bestimmungen nach DIN erzielt wurden (siehe Kapitel 2) [23-32]. Die ermittelten Analysenergebnisse für den Aschegehalt mit der Röntgenfluoreszenzanalyse im Vergleich zum DIN – Verfahren weisen eine Abweichung von ca. 0.5Mass% auf (Abb. 6-1 bis Abb. 6-4 und siehe Kapitel 2.3, Anhang Kapitel 12.7):

Asche_{wf}: SKM 2

TKSE: 6.61Mass% \pm 0.082Mass%

unter Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes:

wd RFA: 6.53Mass% \pm 0.061Mass%

ed RFA: 6.65Mass% \pm 0.085Mass%

unter Berücksichtigung der Analysenfeuchte:

wd RFA: 6.35Mass% \pm 0.058Mass%

ed RFA: 6.44Mass% \pm 0.075Mass%

Obwohl Schwefel nach DIN 51729-1 zu den aschebildenden Elementen zählt und bei der Berechnung nicht in den Aschegehalt als Komponente enthalten ist, konnte eine gute Korrelation zur herkömmlichen Kohleanalytik ermittelt werden [54]. Weiterhin konnte nicht für die untersuchten Kohleproben einheitlich festgestellt werden, dass der Schwefelgehalt, welcher mit der RFA bestimmt worden ist, höher ausfällt als durch Verbrennung (Abb. 6-1 bis Abb. 6-4 und siehe Kapitel 2.4, Anhang Kapitel 12.7):

Schwefel_{wf}: SKM 2

TKSE: 0.90Mass% \pm 0.012Mass%,

unter Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes:

wd RFA: 0.82Mass% \pm 0.006Mass%

ed RFA: 0.89Mass% \pm 0.009Mass%

unter Berücksichtigung der Analysenfeuchte:

wd RFA: 0.80Mass% \pm 0.004Mass%

ed RFA: 0.86Mass% \pm 0.008Mass%

Für die konstant angenommenen Parameter Wasserstoff und Stickstoff konnten auch gute Übereinstimmungen in den Ergebnisse erzielt werden (Abb. 6-1 bis Abb. 6-4 und siehe Kapitel 2.2, Anhang Kapitel 12.7):

Wasserstoff_{wf}: SKM 2

TKSE: 4.06Mass% \pm 0.048Mass%

unter Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes:

wd RFA: 4.12Mass% \pm 0.549Mass%

ed RFA: 4.09Mass% \pm 0.094Mass%

unter Berücksichtigung der Analysenfeuchte:

wd RFA: 4.16Mass% \pm 0.285Mass%

ed RFA: 4.15Mass% \pm 0.294Mass%

Stickstoff_{wf}: EBK 1

TKSE: 1.95Mass% \pm 0.033Mass%

unter Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes:

wd RFA: 2.04Mass% \pm 0.002Mass%

ed RFA: 2.04Mass% \pm 0.002Mass%

unter Berücksichtigung der Analysenfeuchte:

wd RFA: 1.99Mass% \pm 0.000Mass%

ed RFA: 1.99Mass% \pm 0.001Mass%

Der Wasserstoffgehalt wurde aus dem C/H – Verhältnis von 20/1 ermittelt.

In der graphischen Darstellung der Ergebnisse unter Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes sind Unterschiede in den Gehalten des Kohlenstoff- und Sauerstoffgehaltes zu erkennen (siehe Abb. 6-1 und Abb. 6-3). Wie bereits in Kapitel 4.2.4 auf die Problematik des Gesamtwassergehaltes hingewiesen, kann bei der coulometrischen Wasserbestimmung bei 650°C keine Aussage getroffen werden, ob es sich bei dem bestimmten Gesamtwassergehalt um die Analysenfeuchte und Kristallwasser oder auch um Reaktionswasser handelt. Diese Problematik fließt in die Berechnung des Kohlenstoff- sowie Sauerstoffgehaltes ein, in dem für die Berechnung des Sauerstoffgehaltes ein Faktor angenommen wird. Dies könnten Ursachen für die Differenzen in den Berechnungen des Sauerstoff- und Kohlenstoffgehaltes sein. Im Vergleich zu den berechneten Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalten unter Berücksichtigung der Analysenfeuchte sind diese Gehalte grafisch erkennbar höher (siehe Abb. 6-1 bis Abb. 6-4). Eine nach DIN 51718 durchgeführte und genaue Bestimmung der Feuchte ist die Analysenfeuchte [24]. Zu diesem Zweck wurde die Gleichung für die Berechnung des Sauerstoffgehaltes verifiziert. Die Berechnung der Elementarzusammensetzung für Kohle mit der Analysenfeuchte zeigt ein deutlich besseres Ergebnis als die Berechnung mit dem Gesamtwassergehalt (Abb. 6-1 bis Abb. 6-4 und siehe Kapitel 2, Anhang Kapitel 12.7):

Sauerstoff_{wf}: EBK 1

TKSE: 4.34Mass% \pm 0.346Mass%

unter Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes:

wd RFA: 4.02Mass% \pm 0.721Mass%

ed RFA: 4.47Mass% \pm 0.431Mass%

unter Berücksichtigung der Analysenfeuchte:

wd RFA: 3.90Mass% \pm 0.314Mass%

ed RFA: 3.90Mass% \pm 0.348Mass%

Die Bestimmung des Brennwertes und Berechnung des Heizwertes bei der *ThyssenKrupp Steel Europe AG* erfolge wie in Kapitel 2.7 beschrieben. Aus den zuvor ermittelten Ergebnissen kann der Heizwert nach Gleichung 4-6 berechnet werden. Exemplarisch sind die Ergebnisse für **EBK 1** und **SKM 2** in Tab. 6-3 und Tab. 6-4 unter Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes und der Analysenfeuchte dargestellt.

Tab. 6-3: *Berechnung des Heizwertes unter Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes und der Analysenfeuchte für EBK 1*

	H _u unter Berücksichtigung H ₂ O _{ges.}		H _u unter Berücksichtigung AF	
	\bar{x}	STABW	\bar{x}	STABW
	[kJ/kg]		[kJ/kg]	
TKSE			31487 *	51
wd RFA	32170	126	32182	102
ed RFA	31849	53	32134	80

* Berechnet aus dem Brennwert (siehe Kapitel 2.7)

Tab. 6-4: Berechnung des Heizwertes unter Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes und der Analysenfeuchte für SKM 2

	H _u unter Berücksichtigung H ₂ O _{ges.}		H _u unter Berücksichtigung AF	
	\bar{x}	STABW	\bar{x}	STABW
	[kJ/kg]		[kJ/kg]	
TKSE			32084 *	54
wd RFA	32171	268	32716	146
ed RFA	31949	34	32585	149

* Berechnet aus dem Brennwert (siehe Kapitel 2.7)

Die Berechnung des Heizwertes aus den Ergebnissen der Elementaranalyse unter Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes zeigen eine gute Übereinstimmung für die **SKMs** und für **EBK 2** und **PK 1** im Vergleich zur Berechnung des Heizwertes aus dem Brennwert nach DIN – Verfahren (Abb. 6- 5) [28, 29]:

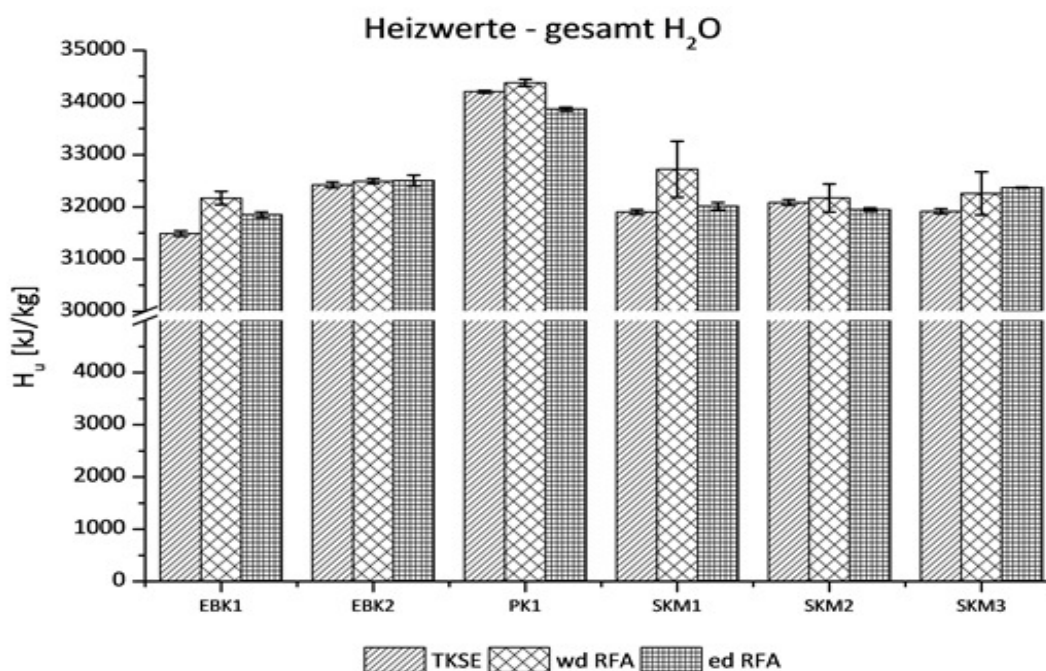


Abb. 6-5: Vergleich der Heizwerte unter Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes

Die ermittelten Werte befinden sich für die Ergebnisse der wd RFA innerhalb der Vergleichsgrenzen von 300kJ/kg, welche nach DIN 51900-1 gegeben sind [28]. Höhere Heizwerte wurden – wie erwartet – bei der Berechnung der Heizwerte unter Berücksichtigung der Analysenfeuchte für alle untersuchten Proben ermittelt. Die Abweichungen liegen zwischen 500-1000kJ/kg (Abb. 6-6):

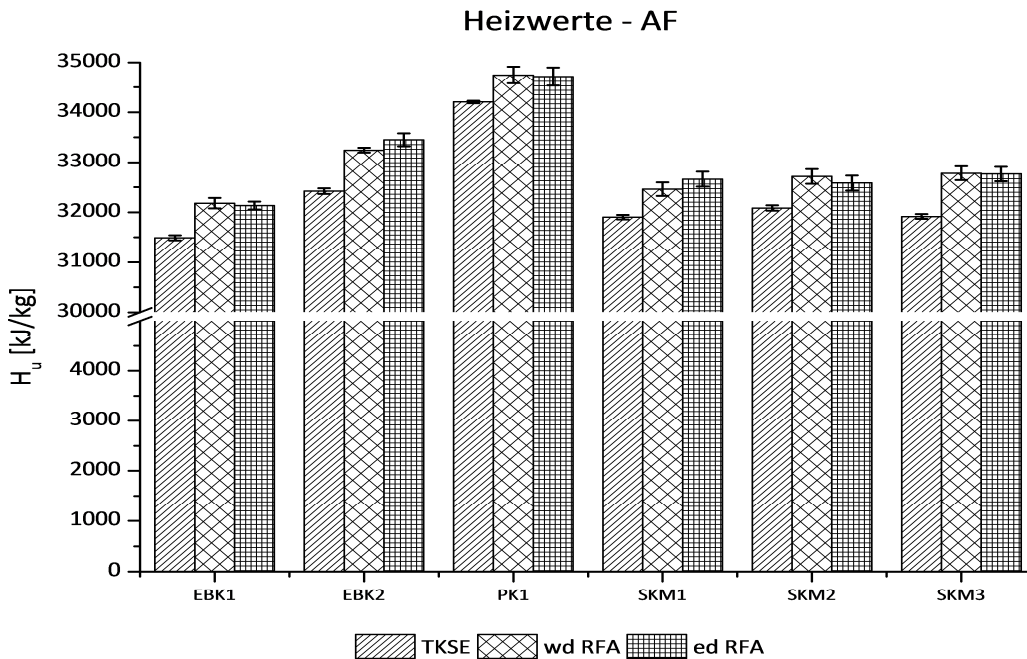


Abb. 6-6: Vergleich der Heizwerte unter Berücksichtigung der Analysenfeuchte

Zusammenfassend kann dargelegt werden, dass eine Differenzierung zwischen Gesamtwassergehalt und Analysenfeuchte nötig ist, um gute Übereinstimmungen in den Ergebnissen des Kohlenstoff- und Sauerstoffgehaltes sowie des Heizwertes zu erhalten. Die Bestimmung des Aschegehaltes- und des Schwefelgehaltes zeigen ebenfalls gute Korrelation zwischen den Ergebnissen der DIN – Verfahren und den Ergebnissen auf Basis der RFA. Die Parameter Stickstoff und Wasserstoff können weiterhin als konstante Werte in die Berechnung einfließen und der Wasserstoffgehalt über das C/H – Verhältnis berechnet werden. Die empirische Berechnungsformel des Heizwertes ergibt unter Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes Ergebnisse innerhalb der Vergleichsgrenze nach DIN 51900-1 (300kJ/kg) [28].

Die vorliegenden Resultate zeigen, dass die Röntgenfluoreszenzanalyse eine geeignete Methode ist zur quantitativen Bestimmung der aschebildenden Elemente und des Schwefelgehaltes. Ergänzend hierzu kann durch ein Gleichungssystem weitere Parameter – die Massengehalte von Kohlenstoff- und Sauerstoff – der Elementarzusammensetzung von Kohle schnell und präzise berechnet werden. Dadurch, dass eine Mehrfachbestimmung mit unterschiedlichen Schüttungen durchgeführt wurde, wird die Reproduzierbarkeit nach der Probenvorbereitung (Analysenfeuchte, Korngrößenverteilung, Messung, Auswertung) insgesamt erhalten.

6.2.2 Schlussfolgerung und Vergleich mit der Analytik von Kohle nach DIN – Verfahren

Für die Validierung der Analysenergebnisse des neu entwickelten Prüfverfahrens muss die Methode zur quantitativen Bestimmung der aschebildenden Elemente mit der RFA sowie des Schwefelgehaltes und die Berechnung der Elementarzusammensetzung in einzelne Analyseverfahren unterteilt werden. Für jedes Element, welches mit der RFA bestimmt und auch für die berechneten Parameter wird die spezifische Messunsicherheit (Präzision und Richtigkeit) ermittelt. Die Gesamtunsicherheit der Parameter wird entsprechend dem Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet [97].

Der Bestimmung der Präzision und Richtigkeit der RFA – Ergebnisse wurden die Analyse-daten der ICP – OES Methode gegenübergestellt. Des Weiteren wurden Arbeitsbereich, Nachweis- und Bestimmungsgrenze bestimmt. Für die Qualitätskontrolle werden bei den Kontrollproben intern zertifizierte Standards sowie reale Proben verwendet.

Um die Genauigkeit der Ergebnisse zu überprüfen, wurden die in Kapitel 2 beschriebenen DIN – Methoden als Referenzmethoden für die Elementanalyse herangezogen.

Mit der Quantifizierung der aschebildenden Elemente und des Schwefels in der Kohle-matrix mittels Röntgenfluoreszenzanalyse und der daraus berechneten Elementarzusam-mensetzung sowie dem Heizwert lässt sich die Bewertung von Kohle bei deutlich verkürz-ter Analysenzeit realisieren. Die Methoden wurden speziell für die Bestimmung von Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti und Fe in einer kohlenstoffhaltigen Matrix, wie beispielsweise für Einblaskohlen und Steinkohlenmischungen, die in den Hochofenprozess eingebracht wer-den, entwickelt.

Bei den Untersuchungen zeigte sich, dass die Partikelgröße einen erheblichen Einfluss auf die Signalintensität ausübt. Um die Messunsicherheiten bei der quantitativen Analyse von

Kohleproben, die nicht homogenisiert werden können, zu minimieren, ist es zwingend notwendig, dass sich der Probencup durch einen Spinner während der Analyse dreht. Dies hat den Vorteil, dass die unterschiedlichen Elementgehalte in den Korngrößen in Bezug auf die Signalintensität verkleinert werden [80, 83]. Um die Nachweisempfindlichkeit zu erhöhen, ist es sinnvoll die Messzeiten zu verlängern, da dadurch ein besseres Signal – Untergrund Verhältnis ermöglicht wird.

Anhand der ermittelten Nachweisgrenzen konnte die Leistungsfähigkeit dieses Verfahren aufgezeigt werden. Die schnelle Bestimmung der aufgelisteten Elemente sowie die Berechnung der Elementarzusammensetzung von Kohlen ist sicherlich ein großer Vorteil für eine prozessnahe Analytik von Staubkohlenmischungen. Ein weiterer Vorteil ist, dass der Aufwand der Probenvorbereitung gering gehalten werden kann, da die Bestimmung der Aschebildner sowie des Schwefelgehaltes direkt aus der Kohleschüttung erfolgt.

Die Entwicklung der Methode zur Berechnung der Elementarzusammensetzung von Kohle, ausgehend von der Bestimmung der Aschebildner und des Schwefels sowie der Analysenfeuchte, konnte an ausgewählten Beispielen im Vergleich zur Kohleanalytik nach DIN – Norm eine sehr gute Übereinstimmung verdeutlichen. Zudem konnten die Möglichkeiten und Grenzen der neuen Methode aufgezeigt werden.

7 Fingerprintanalyse zur Identifizierung von Einblaskohlen und Kokskohlen

Im zweiten Teil dieser Arbeit soll unter Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse verschiedener Kohlesorten, insbesondere Kokskohlen, identifiziert werden. Eine Software zur Identifizierung von unterschiedlichen Stoffen mit der Röntgenfluoreszenzanalyse wurde 2011 von *PANalytical* entwickelt.

Die Identifizierung- bzw. die Fingerprint – Verwechslungsanalyse bietet eine Vielzahl von Vorteilen für die Industrie [98]. Die Software kann zur Materialidentifikation, Prozesskontrolle, Produktionsüberwachung oder auch zur Qualitätskontrolle genutzt werden. Vorteil ist, dass die Fingerprintanalyse keine Kenntnis über die Stoffart und keine Kalibrierung benötigt und daher als Methode, beispielsweise zur Materialidentifizierung, schnell aufgebaut ist.

Die Fingerprintanalyse begrenzt sich auf den Vergleich von RFA – Spektren und beschreibt die Unterschiede in den Intensitäten der Elemente durch das Chi – Quadrat [98]. Der Chi – Quadrattest ist ein Maß für die Güte der Übereinstimmungen der Probencharakteristika. Dies erfolgt über die Zählimpulse N [98]:

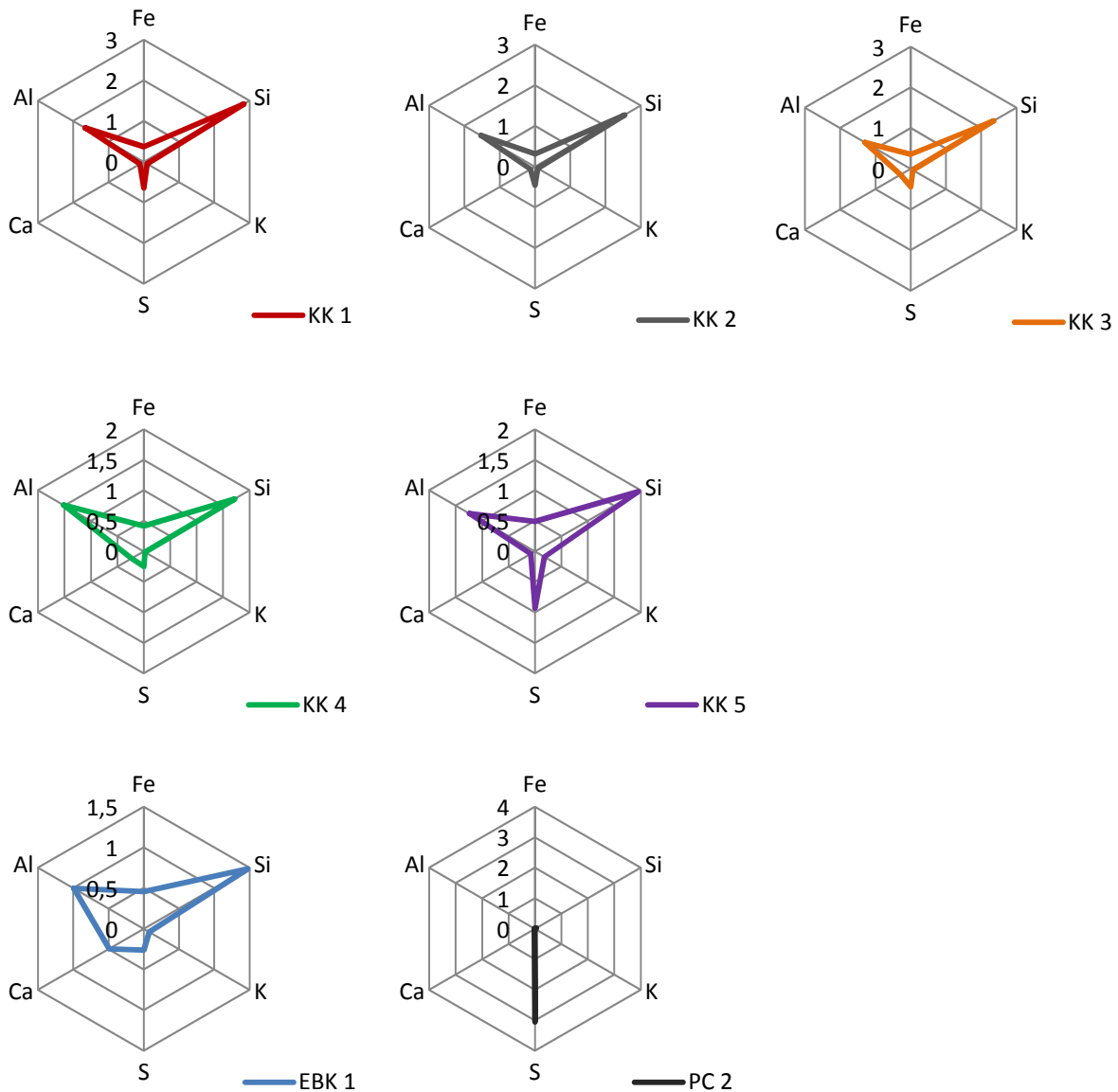
$$Chi^2 = \frac{1}{N} \sum_N \left(\frac{Ref-Probe}{Gewichtung} \right)^2 \quad 7-1$$

Der Chi – Quadrattest wird auch als Anpassungstest bezeichnet und prüft, ob die Grundgesamtheit (Elementpeaks der Referenzproben im RFA – Spektrum) der betrachteten Verteilung (Analysenprobe) entspricht. Die bestmögliche Übereinstimmung der Referenz und der Probe ist $Chi^2 = 0$. Eine sichere Identifizierung der „unbekannten“ Kohleprobe erfolgt mit einem $Chi^2 < 1$ [98].

Ausgangspunkt für die qualitativen Untersuchungen der Kohlen war die Einlagerung einer nicht geeigneten Kohle in die Kokereibatterie. Eine solche Fingerprintanalyse sollte für eine schnelle Eingangskontrolle bei der Kokerei aufgebaut werden, um zukünftig die Einlagerung einer nicht der Spezifikation entsprechenden Kohlensorte zu verhindern. Mit diesem Ansatz lassen sich unterschiedliche Kohlesorten identifizieren, sofern Spektren von diesen Kohlen in die Datenbank eingepflegt wurden.

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der qualitativen Untersuchungen bewertet und eine Aussage getroffen werden, ob die Fingerprintanalyse zur Identifizierung von Kohlen geeignet ist.

Nachfolgend ist die chemische Zusammensetzung exemplarisch für eine Einblaskohle (**EBK 1**), einen Petrolkoks (**PK 2**) und fünf Kokskohlen (**KK**) in Abb. 7-1 dargestellt. Aufgrund der Übersichtlichkeit wurden lediglich sechs Elemente ausgewählt.



alle Angaben in [Mass%]

Abb. 7-1: Chemische Zusammensetzung verschiedener Kohlesorten

Die quantitative Bestimmung der Elementgehalte erfolgte mittels ICP – OES [99]. Es wird deutlich, dass sich die Kohlen in ihren Elementgehalten unterscheiden. Durch die Darstellung in einem Netzdiagramm können unterschiedliche „Muster“ in der chemischen Zusammensetzung veranschaulicht werden. Diese Unterschiede in den Elementgehalten verschiedener Kohlen soll zur Identifizierung unbekannter Proben genutzt werden. Die Diffe-

renzierung erfolgt jedoch nicht über die Konzentration, sondern über die Peakintensitäten der Elemente im RFA – Spektrum.

7.1 Messprogramm

Um für die Analyse untersuchungsfähiges Probenmaterial zu erhalten, wurden die Kohleproben 12 Stunden bei 30°C getrocknet. Anschließend wurden sie auf eine Korngröße von < 10mm gebrochen und mit einer Scheibenschwingmühle auf < 0.2mm gemahlen. Um analysenfeines Probenmaterial zu erhalten, wurden die Kohleproben auf ein Kornband von 80% < 90µm (analysenfein) aufbereitet. In jedem Fall ist zu beachten, dass das analysierte Probenvolumen repräsentativ für die zu untersuchende Grundgesamtheit ist.

Die Messungen erfolgten an Pulverschüttungen, wobei die Probencups halbvoll gefüllt sind. Folgende Spektrometereinstellungen wurden vorgenommen:

Tab. 7-1: *Anregungsbedingungen des Spektrometers bezogen auf die zu bestimmenden Elemente*

Anregungs- bedingung	Messzeit [s]	Spannung [kV]	Filter	Medium	Detektor mode
<F-Si>	120s	5	keinen	Helium	High resolution
<K-V>	60s	12	Al-50	Luft	normal
<Cr-Co>	60s	20	Al-200	Luft	normal
<Ni-Mo>	60s	50	Ag	Luft	normal
<Rh-Sb>	60s	50	Cu-500	Luft	normal

Durch die verschiedenen Anregungsbedingungen (Messzeit, Spannung, Filter etc.) werden Gruppen von Elementen gebildet. Dies hat den Vorteil, dass Messzeiten variiert werden können. Des Weiteren wird die Anregung eines Elements durch die Fluoreszenzstrahlung eines anderen Elements in der Probe weniger beeinflusst. Das heißt, dass die detektierte Fluoreszenzintensität aus der Primäranregung resultiert und nicht zusätzlich aus der Sekundäranregung eines Begleitelementes höherer Ordnungszahl in der Probe.

Mathematischer Hintergrund dieser Applikation ist ein statistischer Algorithmus, welcher auf das gesamte Röntgenfluoreszenzspektrum angewandt wird. Basis ist hierfür die Normierung der RFA – Spektren, so dass Peaklage, –höhe und –breite vergleichbar sind. Dies hat den Vorteil, dass keine Kenntnisse über die Elementkonzentrationen notwendig sind und entsprechend der Peakparameter geringe Unterschiede in den Elementpeaks erkannt werden können. Diese Unterschiede werden als Zahlenwert des Chi – Quadrattests ange-

geben. Je genauer das Spektrum einer unbekannten Kohleprobe mit einem Spektrum aus der Datenbank übereinstimmt, desto kleiner ist das Chi – Quadrat.

Die Intensitätsuntersuchungen wurden an sieben Kohlesorten durchgeführt. Zur Überprüfung der Verteilung wird der Chi – Quadrattest angewandt.

7.2 Ergebnisse und Diskussion der Fingerprintanalyse von Einblaskohlen und Kokskohlen

Für den Aufbau der Datenbank wurden verschiedene Einblaskohlen, Petrolkokse und Kokskohlen verwendet. Für die Auswertung der Ergebnisse wurden ausschließlich die zuvor in diesem Kapitel genannten Kohlesorten herangezogen.

Im Folgenden werden die Proben bzw. Spektren, die in der Datenbank hinterlegt sind als *Referenzproben* definiert. Die realen Proben werden als *Analysenproben* bezeichnet.

7.2.1 Präzision und Richtigkeit

Die Präzision einer Methode wird durch die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse bestimmt und kann durch Mehrfachbestimmung ermittelt werden. Mit Wiederholungsanalysen ($n = 10$) der jeweiligen Kohleprobe wurde der Aufbau der Datenbank durchgeführt. Für die Mehrfachbestimmung wurde nicht ausschließlich nur ein Probencup und dieselbe Schüttung beziehungsweise Schüttdichte verwendet. Die Messungen wurden mit drei unterschiedlichen Probencups und an verschiedenen Schüttungen ($n = 10$) durchgeführt. Demnach wurden auch unterschiedliche Schüttdichten für die Erstellung der Datenbank berücksichtigt, um die Reproduzierbarkeit nach der Probenvorbereitung (Partikel, Präparation, Messung, Auswertung) zu erhalten und zu gewährleisten.

Für die Untersuchungen wurden folgende spezifische Rahmenbedingungen festgelegt:

- Für die Partikelgröße wird keine Verteilung angenommen, sondern lediglich die Anforderung an die Korngröße von $80\% < 0.09\text{mm}$.
- Sekundäre Anregungen werden ausgeschlossen, da mit fünf unterschiedlichen Anregungsbedingungen gearbeitet wird.
- Einflussfaktoren wie Partikel- und Matrixzusammensetzung, Partikelgröße und -verteilung können variieren.

Zum Vergleich von Kohlesorten ist es wichtig, eine Vielzahl von Proben für die Datenbank zu analysieren, um die Proben identifizieren zu können. Dabei muss beachtet werden, dass eine Übereinstimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Standardproben mit denen der Analysenproben (Zusammensetzung, Konzentration, Begleitelemente, Dichte etc.) sowie die Anforderung an die Korngröße der Proben gewährleistet ist. In Abb. 7-2 bis Abb. 7-5 sind exemplarisch die Spektren der Kokskohle **KK 5** dargestellt. Zur Aufnahme der Datenbank wurde diese Probe mehrfach ($n = 10$) mit jeweils unterschiedlicher Schüttung und Schüttdichte analysiert.

In Abb. 7-2 ist das gesamte Spektrum der Kokskohle **KK 5** dargestellt. Es zeigt sich, dass variierende Schüttdichten und Schüttungen keinen Einfluss auf die Signalintensität (siehe Comptonpeak bei $\sim 20.4\text{keV}$) haben.

Aufgrund der Übersichtlichkeit werden im Folgenden (ab Abb. 7-3) hauptsächlich die Anregungsbereiche $\langle\text{F-Si}\rangle$ und $\langle\text{K-V}\rangle$ betrachtet (siehe Tab. 7-1). Anregungsbereich $\langle\text{F-Si}\rangle$ entspricht dem Fingerprintbereich, signifikante Unterschiede in den Signalintensitäten zwischen den Kohlesorten sollten erkennbar werden.

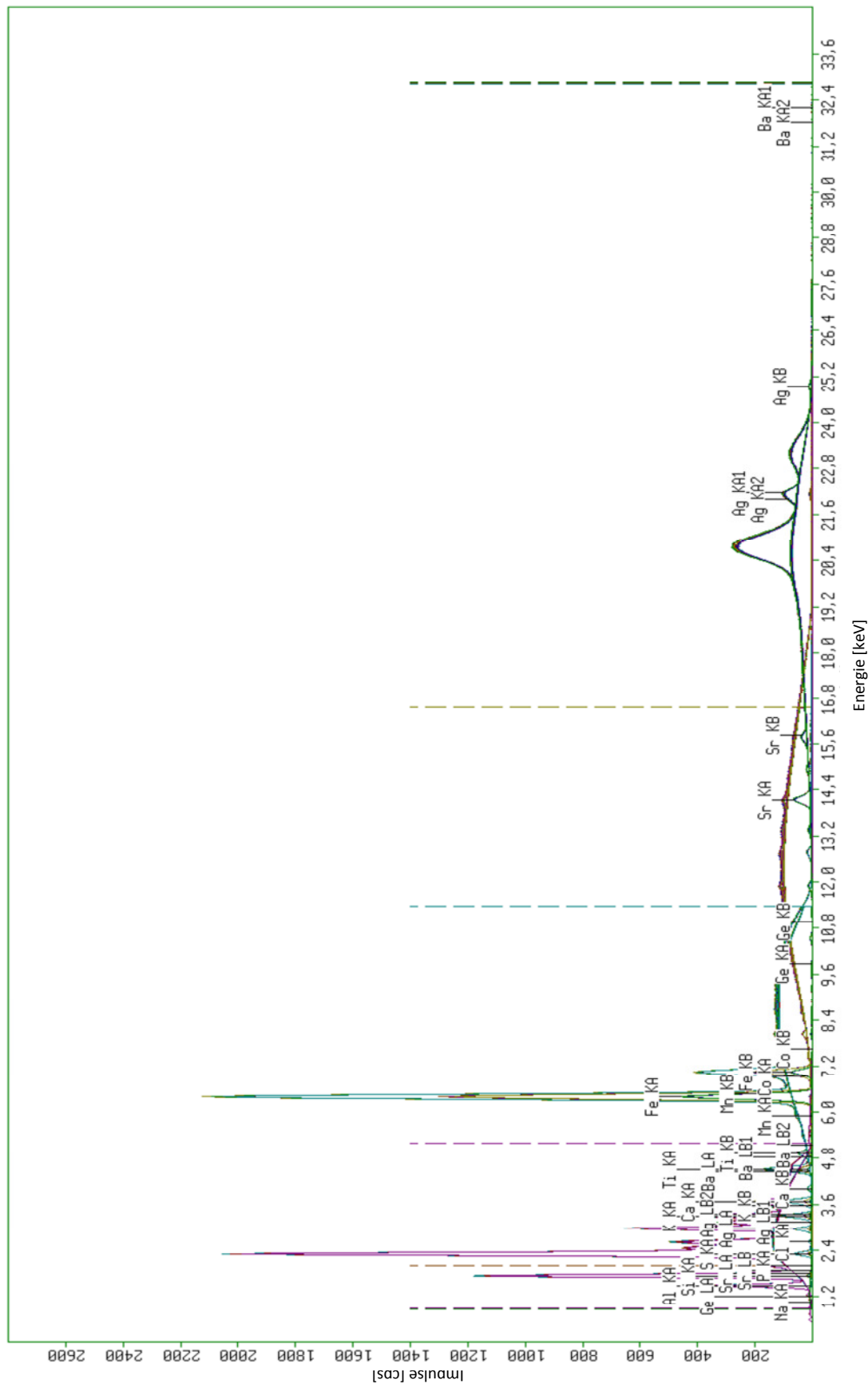


Abb. 7-2: Gesamte RFA-Spektren der Kokscohle KK 5

In Abb. 7-3 und Abb. 7-4 sind Ausschnitte der Spektren der Referenz **KK 5** mit der Anregungsbedingung von <F-Si> von 0.9keV bis 5.2keV und <K-V> von 0.9keV bis 11.4keV (siehe Tab. 7-1) dargestellt (n = 10):

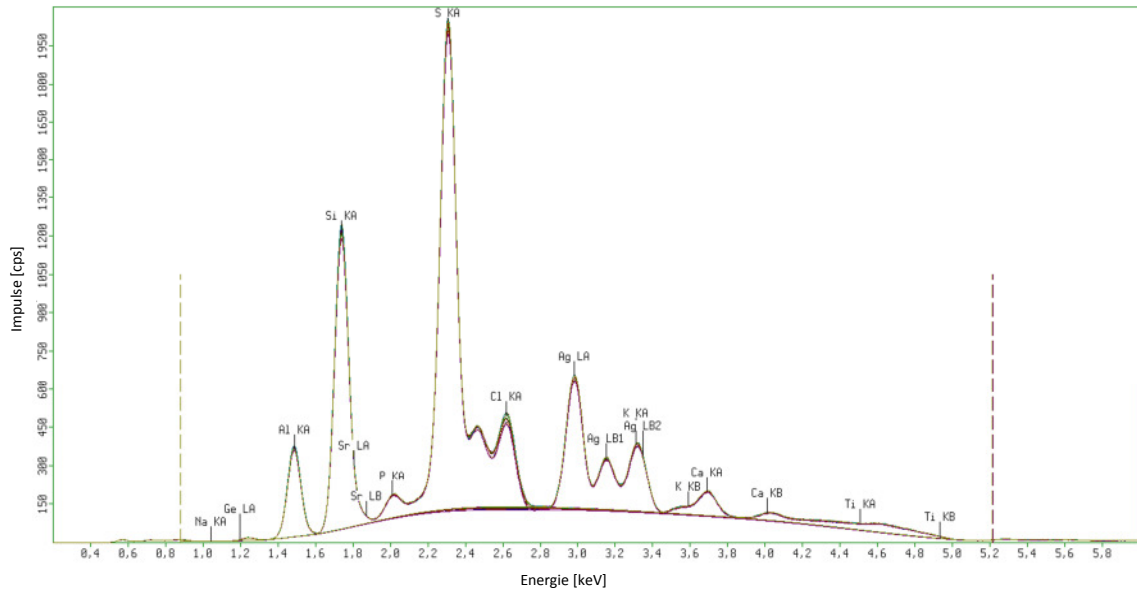


Abb. 7-3: RFA-Spektren mit der Anregungsbedingung <F-Si> der Kokskohle KK 5

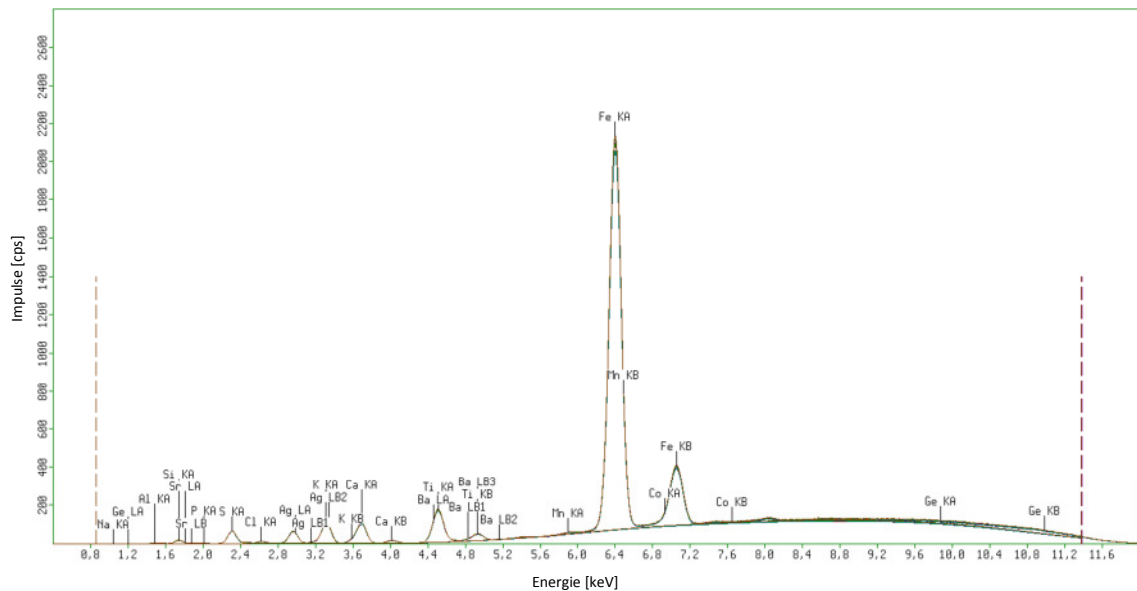


Abb. 7-4: RFA-Spektren mit der Anregungsbedingung <K-V> der Kokskohle KK 5

Anhand der Signalintensität der Elementpeaks (n = 10) ist in Abb. 7-3 und Abb. 7-4 zu erkennen, dass keine signifikanten Unterschiede in diesen Pulverschüttungen bezüglich der Signale auftreten:

Al: $\bar{x} = 346\text{cps} \pm 6\text{cps}$
Si: $\bar{x} = 1177\text{cps} \pm 9\text{cps}$
S: $\bar{x} = 2029\text{cps} \pm 22\text{cps}$
Fe: $\bar{x} = 2068\text{cps} \pm 18\text{cps}$

Durch Zoomen des Ausschnittspektrums sind Unterschiede in der Signalintensität des Schwefels deutlicher zu erkennen (Abb. 7-5). Da die Probe insgesamt zehn Mal ($n = 10$), aber mit nur drei verschiedenen Probencups analysiert wurde, ist der Einfluss der Mylar – Folie auf die Elementintensitäten zwar zu erkennen, allerdings sind die Unterschiede vernachlässigbar klein (**S:** $\bar{x} = 2029\text{cps} \pm 22\text{cps}$, Einzelwerte: 1993cps, 1997cps, 2004cps, 2032cps, 2034cps, 2040cps, 2044cps, 2045cps, 2048cps, 2049cps):

- a) oben \rightarrow 4x gemessen mit Probencup **a**, mit vier unterschiedlichen Pulverschüttungen
- b) mitte \rightarrow 3x gemessen mit Probencup **b**, mit drei unterschiedlichen Pulverschüttungen
- c) unten \rightarrow 3x gemessen mit Probencup **c**, mit drei unterschiedlichen Pulverschüttungen

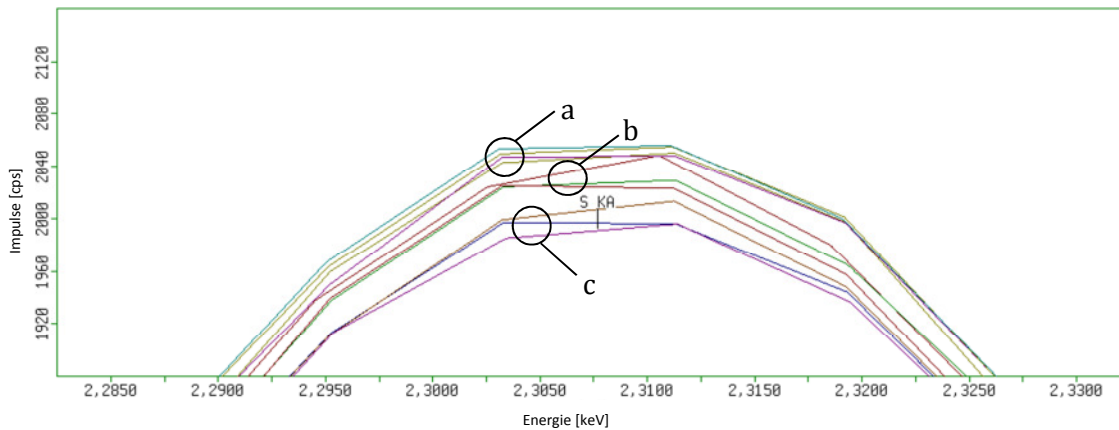


Abb. 7-5: *Peakmaxima des Schwefels ($n = 10$) der Kokskohle KK 5*

Die Unterschiede beruhen demnach nicht ausschließlich auf den variierenden Pulverschüttungen, sondern auch auf die verwendete Mylar – Folie der Probencups, da eine Zuordnung der Probencup möglich ist (a, b und c; siehe Abb. 7-5).

Bei der Beurteilung von Präzision und Richtigkeit dieser Methode spielt, wie bereits erwähnt, die Probenvorbereitung eine wichtige Rolle.

Bei der Analyse von Proben mit Hilfe der RFA ist immer die Fragestellung, wie stark die gemessenen Intensitäten von Matrixeffekten wie Streuungs- und Adsorptionseffekten abhängig sind. Eine Möglichkeit zur Überprüfung von Matrixeffekten ist die Messung der Compton – Streuung. Die Compton-Streuung, auch inkohärente Streuung genannt, entsteht durch Ablenkung eines Photons beim Auftreffen auf ein Elektron. Das Photon verliert dabei einen Teil der Energie, welche dann auf das Elektron übergeht.

In Abb. 7-6 sind die Compton – Streupeaks von 7 unterschiedlichen Referenzproben (**EBK 1, PK 2, KK 1, KK 2, KK3, KK 4, KK5**) dargestellt (siehe Abb. 7-1).

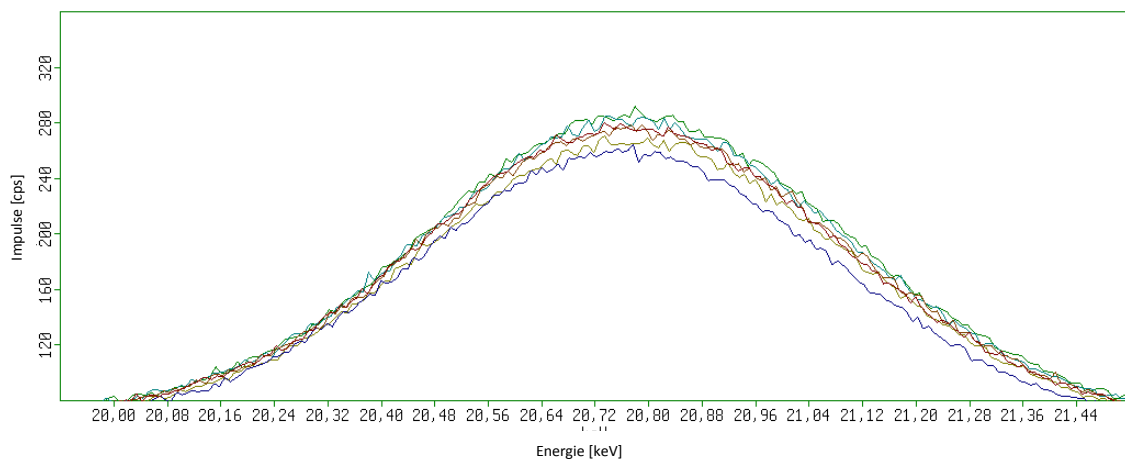


Abb. 7-6: Compton – Streupeaks von 7 unterschiedlichen Referenzproben(**EBK 1, PK 2, KK 1, KK 2, KK3, KK 4, KK5**; siehe Abb. 7-1)

Anhand der Abb. 7-6 können keine signifikanten Unterschiede in der Intensität der Compton – Streupeaks der 7 Referenzproben ermittelt werden (Peakmaximum: ca. 250cps bis 290cps). Demzufolge ist die Compton – Streuung nicht charakteristisch für jede Kohlesorte. Des Weiteren ist es nicht möglich, einzig aufbauend auf die Streuung, eine Identifizierung der Kohlesorten zu machen.

7.2.2 Qualitative Analyse von Einblaskohlen und Kokskohlen

Zur Identifizierung von Kohlesorten wurden Analysenproben aus der laufenden Routineanalytik mit den Referenzproben aus der Datenbank verglichen. Als Ergebnis wird ein χ^2 erhalten.

In Tab. 7-2 sind die Ergebnisse als Chi – Quadrate der ausgewählten Proben aufgeführt:

Tab. 7-2: Zuordnung der Chi – Quadrate der Proben zu den Kohlesorten

	Kohlesorte						
	EBK 1	PK 2	KK 1	KK 2	KK 3	KK 4	KK5
Chi-Quadrat je Analysenprobe	2.88	4.54	0.44	0.29	1.07	0.11	0.44
	1.56	1.94	0.43	0.2	0.38	0.15	0.54
	1.23	2.42	0.85	0.51	1.24	0.82	0.36
	4.05	0.24	0.36	1.58	0.4	0.12	0.21
	2.79	5.4	0.31	1.53	0.27	0.13	0.32
	0.88	0.44	1.68	3.27	0.33	0.13	0.27
	0.59	5.47	0.28				2.42
	0.42	0.55	0.11				0.44
	4.63	0.33	0.27				
	5.63	2.38	0.41				

Die in Tab. 7-2 aufgeführten Chi – Quadrate zeigen deutliche Unterschiede. Für die Kokskohlen konnte weitestgehend eine signifikante Aussage ($\chi^2 < 1$) getroffen werden:

KK 4: $\chi^2 < 1$

KK 1: $\chi^2 < 1$; Ausnahme $\chi^2 = 1.68$

KK 5: $\chi^2 < 1$; Ausnahme $\chi^2 = 2.42$

KK 3: 4 Proben $\chi^2 < 1$; 2 Proben $\chi^2 > 1$ ($\chi^2 = 1.07$, $\chi^2 = 1.24$)

KK 2: 3 Proben $\chi^2 < 1$; 3 Proben $\chi^2 > 1$ ($\chi^2 = 1.58$, $\chi^2 = 1.53$, $\chi^2 = 3.27$)

Chi-Quadrate > 1 lassen sich auf eine geringe Anzahl von Referenzspektren in der Datenbank sowie auf die Heterogenität in der Korngröße bzw. Korngrößenverteilung zurückführen (siehe Kapitel 1).

7.2.3 Korngrößenverteilung

Chi – Quadrate > 1 lassen sich auf einen zu geringen Datensatz von Referenzproben und auf die Korngrößenverteilung der analysenfeinen Kohleproben zurückführen (siehe Kapitel 1) [83, 98]. Pulverförmige Proben, wie beispielsweise Kohlen zeigen eine Partikelgrößen- bzw. Korngrößenverteilung. Für die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurde die Laserbeugung (*Master Sizer*gerät der *Fa. Malvern*) herangezogen. In Abb. 7-7 bis Abb. 7-9 sind exemplarisch die Unterschiede in der Partikelgrößenverteilung von drei Proben dargestellt:

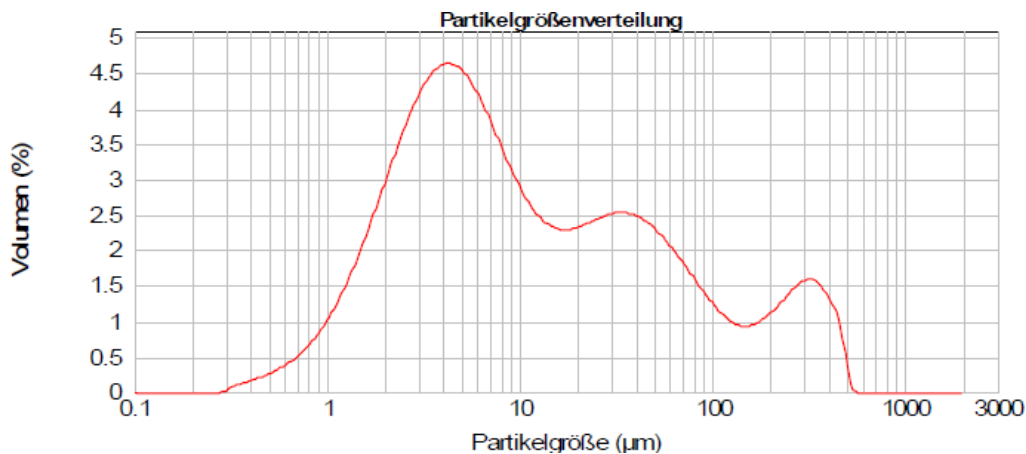


Abb. 7-7: Teilchengrößenverteilung der Kokskohle KK 1

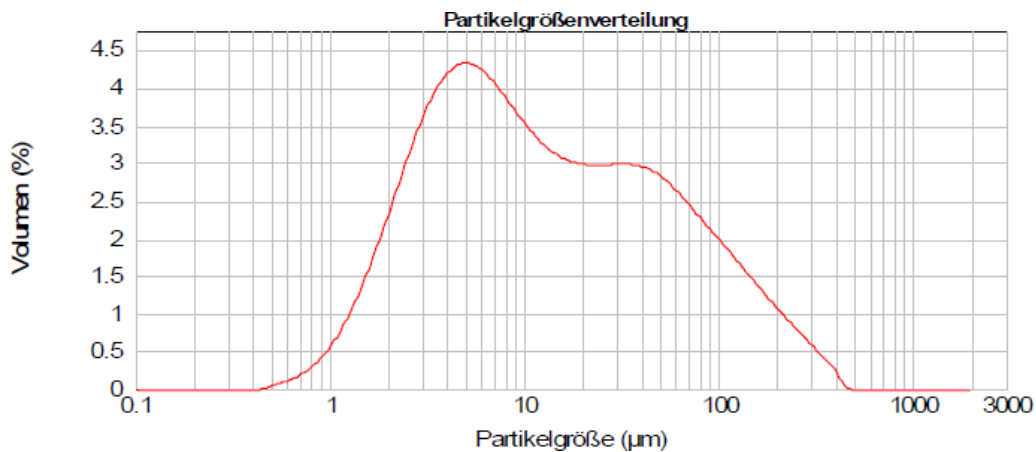


Abb. 7-8: Teilchengrößenverteilung des Petrolkokes PK 2

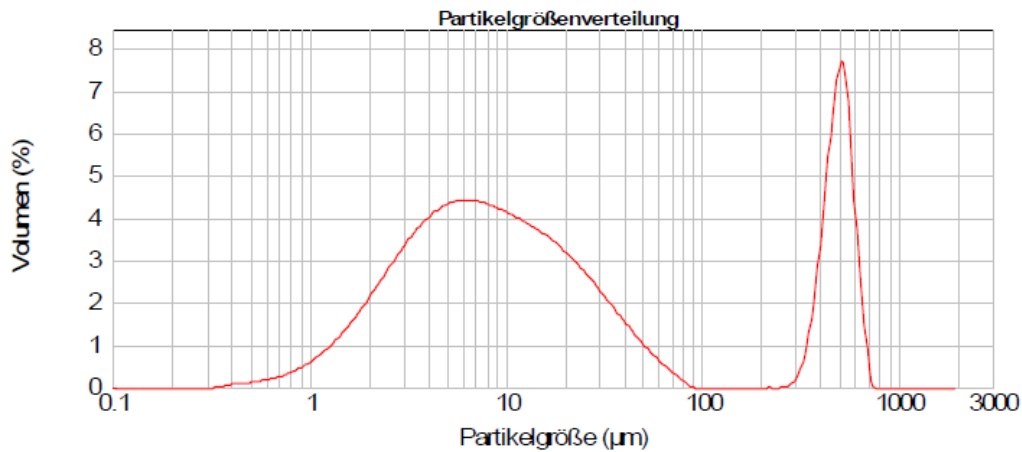


Abb. 7-9: *Teilchengrößenverteilung der Einblaskohle EBK 1*

Vergleicht man die Korngrößenverteilung der Kohlesorten (Abb. 7-7 bis Abb. 7-9), sind deutliche Unterschiede in der Partikelgrößenverteilung zu erkennen. Die Anforderung an die Kohleproben, dass 80% der Partikelgröße $< 0.09\text{mm}$ sind, wurden immer erfüllt. Entscheidend ist, dass die dargestellten Partikelgrößenverteilungen nicht charakteristisch für die jeweilige Kohlesorte, sondern demzufolge abhängig von der Probenaufbereitung sind (siehe Kapitel 5).

Im Rahmen der Partikelanalyse kann somit der Einfluss der Korngröße für die Analytik und dementsprechend auf die Ergebnisse der Fingerprintanalyse nicht unberücksichtigt bleiben. Wie bereits in Kapitel 1 gezeigt, steigt die Elementkonzentration zu kleineren Partikelgrößen an. Dies ist für die Identifizierung von Kohlesorten von großer Bedeutung, da durch Anreicherung der Elementgehalte zu kleiner werdenden Korngrößen und der nicht signifikanten Korngrößenverteilung der Kohleprobe, die Diskrepanzen zwischen den erwarteten Chi – Quadraten von < 1 und den ermittelten Chi – Quadraten erklärt werden kann. Es ist zu erwarten, dass Proben, die in die Datenbank aufgenommen werden, mit einem hohen Anteil an Feingut (beispielsweise Korngröße $< 40\mu\text{m}$) und realen Proben z.B. einen hohen Anteil an einer Korngröße $> 63\mu\text{m}$ aufzeigen, die Spektren von Referenz und Analysenprobe in den Elementpeaks unterscheiden und das Chi – Quadrat entsprechend höher ausfällt als es zu erwarten wäre.

7.3 Fehlerbetrachtung und Schlussfolgerung der Fingerprintanalyse von Einblaskohlen und Kokskohlen

Abschließend betrachtet gibt es eine Vielzahl von Faktoren und Einflüsse, welche die Ergebnisse der Fingerprintanalyse zur Identifizierung von Einblaskohlen und Kokskohlen beeinflussen.

Im Bereich der chemischen Analytik wird zwischen zwei Arten von Fehlern unterschieden:

- Systematische Fehler
- Zufällige Fehler

Die unterschiedliche Ausprägung der Fehler auf das Analysenergebnis führt zu einer statistischen Verteilung der erhaltenen Messwerte um den Mittelwert. Dieser wird als zufälliger Fehler bezeichnet. Der systematische Fehler dagegen führt zu einer gerichteten Abweichung des Mittelwertes vom wahren Wert.

Die folgenden Größen führen bei diesen RFA – Untersuchungen zu systematischen Fehlern:

- Unterschiede in der Korngröße zwischen Referenzprobe und Analysenprobe
- Einflüsse der Matrix
- Einflüsse durch die Mylar – Folie (siehe Abb. 7-5)

Unterschiede in den Elementkonzentrationen einer Kohlensorte zwischen Referenz- und Analysenprobe lassen sich durch eine entsprechend hohe Anzahl an sorgfältig ausgewählten Referenzproben für die Erstellung der Datenbank eliminieren.

Bei der Bestimmung der Kohlesorten können folgende Faktoren zu zufälligen Fehlern führen:

- Fehler bei der Probenahme, Probenaufbereitung und Probenvorbereitung
- Unsicherheit bei der Auswertung der Intensitätsmessung

Die zufälligen Fehler lassen sich beispielsweise durch gute Kenntnis der Methode und sorgfältige Arbeitsweise minimieren, sind aber im Gegensatz zu systematischen Fehlern niemals gänzlich zu verhindern. Dieser wurde bei diesen Untersuchungen an verschiedenen Kohlesorten durch das Chi – Quadrat ermittelt.

Die Auswertung dieser qualitativen Untersuchungen ergab, dass offensichtlich das Kriterium des Kornbandes von $80\% < 0.09\text{mm}$ nicht ausreichend ist, sondern die Anforderung nach einem möglichst einheitlichen Kornband der Proben einen wesentlichen Einfluss auf das Analysenergebnis hat. Ein einheitliches Kornband führt zu signifikanten, aussagekräftigen und sichereren Ergebnissen (bessere Wiederfindung der Kohlesorten aus der Datenbank sowie Identifizierung der Kohlesorte möglich) [83, 98]. Die Partikelgrößen unterliegen einer asymmetrischen Verteilung, wie in Kapitel 0 dargestellt, die zu unterschiedlichen Elementintensitäten führt.

Um die Heterogenität in der Korngrößenverteilung auszugleichen, werden die Kohleproben während der Analyse gedreht. Des Weiteren besteht kein Zusammenhang zwischen der Häufigkeit der Messungen einer Probe für den Aufbau der Datenbank. Jedoch sollten mehrere Proben aus einer Lagerstätte beziehungsweise eines Flözes für den Aufbau der Datenbank ausgewählt werden, um Unterschiede in den Elementkonzentrationen innerhalb eines Flözes zu berücksichtigen und somit eine gute Wiederfindung von unbekannten Proben zu ermöglichen.

Ein weiterer Schwerpunkt für die Methode der Fingerprintanalyse liegt auf der Erstellung der Datenbank. Für den Aufbau der Datenbank ist mit Proben zu arbeiten, die dem zu untersuchenden Proben ähneln, um die Matrixeffekte weiterhin zu kompensieren.

Aus den Ergebnissen der Identifizierung von Kohlesorten lässt sich schlussfolgern, dass mit dem Vergleich von RFA – Spektren eine Zuordnung der Kohlesorten möglich ist. Durch die Messung von Kohleschüttungen lassen sich die Messzeiten sowie die Probenpräparationszeiten deutlich verkürzen. Berücksichtigt werden muss jedoch, dass die Referenz- und Analysenproben zuvor 12h bei 30°C getrocknet und aufbereitet wurden. Dieses Vorgehen ist bei einer schnellen Prozessanalytik hinderlich. Zur Lösung dieser zeitaufwendigen Probenpräparation kann durch direkte Probenahme vom Schiff und beispielsweise Aufbereitung des feuchten Probenmaterials in einer Mühle, welche gleichzeitig die Proben trocknet und auf die gewünschte Korngröße zerkleinert, erfolgen. Zu dem kann bei derartigen Mühlen auch ein Sieb (Klassierung von Feststoffen nach definierten Eigenschaften wie beispielsweise Partikelgröße) eingebaut werden. Dies hat den Vorteil, dass eine Korngrößenverteilung von 80% unter $90\mu\text{m}$ stets erfüllt wird. Um noch sichere Ergebnisse ($\text{Chi}^2 < 1$) zu erzielen – ohne den Einfluss der Korngrößenverteilung – sollte ein kleineres Kornband festgelegt werden.

Zukünftig sollte für nachfolgende Arbeiten mit einer definierten Probenvorbereitung (Trocknung, Mahlen, Aufbewahrung) und einer großen Anzahl an Kohleproben aus demselben Flöz eine Datenbank aufgebaut werden. Ist die Applikation zur Identifizierung von Kohlesorten mit definierten Parametern aufgebaut, eignet sich die Fingerprintanalyse für eine schnelle Eingangskontrolle der Kohlen mit einem geringem apparativen Aufwand.

8 Thermische Analyse von Einblaskohlen

Die thermischen Analyseverfahren sind Methoden zur Charakterisierung eines Stoffes als Funktion von Temperatur und/oder Zeit. Da sich bei den meisten Stoffen bei Variation der Temperatur die chemische Zusammensetzung beziehungsweise auch die chemische Modifikation ändert, können während einer Temperaturbehandlung thermische Effekte erfasst werden. Diese Vorgänge sind verbunden mit der Änderung der spezifischen Wärmekapazität und der Masse. Übergänge der Aggregatzustände zeichnen sich durch Veränderung im Thermogramm aus und werden als Phasenumwandlung bezeichnet [100]. Verbunden mit der Phasenumwandlung ist eine Enthalpieänderung. Die thermische Analyse stellt eine leistungsfähige und ökonomische Messmethode dar, mit der sich vielfältige Aussagen über die physikalisch – chemischen Eigenschaften einer Probe erzielen lassen.

Wie in Kapitel 3.3 aufgezeigt, wird die Thermogravimetrie für die quantitative Bestimmung der Analysenfeuchte, der flüchtigen Bestandteilen, dem gebundenen Kohlenstoff sowie des Aschegehaltes von Kohlen genutzt [63, 64]. Dies erfolgt mit einem definierten Temperaturprogramm und durch den Wechsel der Gasatmosphäre (zunächst Stickstoff und anschließend die Verbrennung mit Sauerstoff). Diese Messmethode zeigt eine gute Korrelation zu den DIN – Methoden (siehe Kapitel 2), wobei der Kohlenstoffgehalt bei der TG durch Differenzbildung aus Analysenfeuchte, flüchtigen Bestandteilen und Aschegehalt ermittelt wird. Die Dynamische Differenzkalorimetrie wird hauptsächlich zur Untersuchung von physiko – chemischen Eigenschaften bei der Verbrennung verwendet [68-70]. Die Interpretation solcher DSC – Kurven ist jedoch schwierig, da es zurzeit keine akzeptierten Kriterien für die Untersuchung von Kohlematerial gibt.

In diesem Kapitel sollen abschließend die Ergebnisse der Pyrolyse- und Verbrennungsversuche bewertet werden, inwieweit sich thermische Analyseverfahren dazu eignen, neben den physikalisch – chemischen Eigenschaften bezüglich der Wärmeinhalte, die chemische Zusammensetzung von Einblaskohlen zu bestimmen. In Anlehnung an die Elementaranalyse (siehe Kapitel 6) soll eine weitere Methode zur Quantifizierung von festen Brennstoffen erfolgen (Bestimmung der Enthalpieänderung, des Gesamtkohlenstoffgehaltes, der Analysenfeuchte und des Aschegehaltes). Darüber hinaus sollen die Verbrennungseigenschaften untersucht werden. Die in dieser Arbeit verwendete Simultan – Thermoanalyse ist mit einem Quadrupol – Massenspektrometer gekoppelt (Skimmerkopplung). Dies ermöglicht zusätzlich eine Identifizierung der flüchtigen Bestandteile und durch Kalibrierung der Ionenströme eine quantitative Aussage über den Kohlenstoff- und Wassergehalt.

8.1 Verbrennung von Kohle

Bei der Verbrennung von Kohle spielen Pyrolyseprodukte eine wichtige Rolle. Sie sind entscheidend für die Zündung des Kohlekorns und somit eine wichtige Startreaktion [101]. Die Umwandlung von Kohle unter inerten Bedingungen wird als Pyrolyse bezeichnet. Dabei handelt es sich um nicht – oxidative Zersetzung von Kohle bei hohen Temperaturen.

Bei einem Temperaturgradienten mit hoher Aufheizrate (z.B. 20K/min) laufen die Pyrolyse- und Verbrennungsvorgänge vom Kornrand zur Kornmitte nahezu parallel ab. Bei unterschiedlichen Heizraten entsteht ein anderes Verbrennungs- sowie Pyrolyseverhalten.

Mit dem Aufheizen der Kohle entweicht zunächst das Wasser als Wasserdampf. Anschließend erfolgt die Entgasung der flüchtigen Bestandteile bis ca. 700°C [33]. Während der Reaktion unter oxidativen Bedingungen wird das Restkorn durch die flüchtigen Bestandteile gezündet. Als Produkt nach der Verbrennung bleibt die Asche zurück. Der „Umsetzungsmechanismus“ ist in Abb. 8-1 dargestellt.

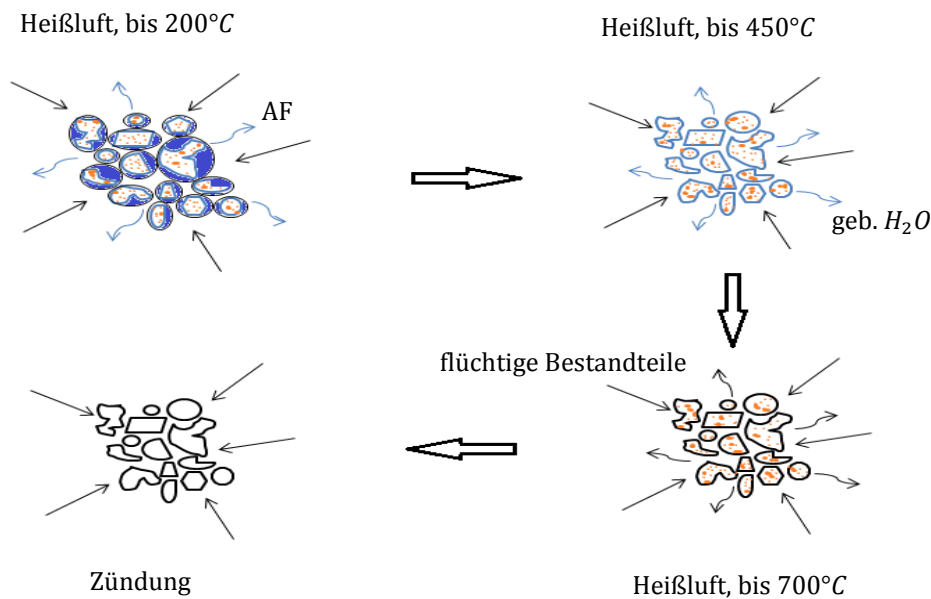


Abb. 8-1: Schematische Darstellung der Kohleverbrennung

Die Erwärmung des Kohlekorn erfolgt über Strahlung und Konvektion an der Kornoberfläche und im Korn durch Wärmeleitung [102, 103]. Da sich mit steigender Korngröße die Oberfläche verkleinert, erlangen Wärmeleitung und Konvektion an Bedeutung. Nachteilig auf die Umsetzung wirkt sich ein hoher Aschegehalt aus, da hierdurch eine schlechtere Wärmeleitung erfolgt.

8.2 Simultan Thermoanalyse (STA)

Unter dem Begriff "Simultane Thermoanalyse" (*kurz STA*) versteht man ein kombiniertes Verfahren aus „Different Scanning Calorimetry“ (*kurz DSC*) (deutsch: Dynamische Differenzkalorimetrie, *kurz DDK*) und „Thermogravimetrie“ (*kurz TG*) [62, 104-107]. Die STA erlaubt die gleichzeitige Messung von Wärmeprozessen und Temperatureffekten sowie die Massenänderung einer Probe zu verfolgen. Demzufolge liefert die thermoanalytische Messung Hinweise auf die Art der in der Probe ablaufenden Reaktionen. Weiterhin lässt sich die Zusammensetzung von Reaktionsgasen, wenn eine chemische Reaktion unter Gasbildung stattfindet, durch Kopplung mit einem Massenspektrometer charakterisieren.

Die in der STA integrierte Waage registriert die Massenänderung einer Probe als TG – Signal, wenn die Probe einem Temperaturprogramm unterworfen wird. Der Verlauf der Gewichtsänderung wird als Differenz (in [%]) zur Start – Probenmasse dargestellt. Die Thermogramme zeigen meistens einen Massenverlust. Dieser wird verursacht durch Entgasung oder chemische Reaktion (z.B. Zersetzung und/oder Abspaltung von Wasser und/oder Verbrennung). Jedoch können auch Gewichtszunahmen auftreten. Ursache hierfür ist beispielsweise die Reaktion von gasförmigen Stoffen aus dem Trägergas mit der Probe oder Adsorption von gasförmigen Stoffen an der Probe [108]. Die Massenänderung wird durch eine elektromechanische Waage ermittelt. Ursache für eine mehrstufige Massenabnahme ist beispielsweise das Austreiben von Feuchte und anschließend einer Änderung der Modifikation.

Die DSC ist eine Methode zur Bestimmung von thermodynamischen Daten chemischer Substanzen. Es lassen sich Wärmeumsätze bei physikalischen Umwandlungen (z.B. Verdampfen) und bei chemischen Reaktionen (z.B. Verbrennung) bestimmen, die mit einem Wärmeeffekt verbunden sind [104]. Das Funktionsprinzip ist die Messung des Wärmeflusses zwischen der Probe und einer inerten Referenz in Abhängigkeit von der Temperatur. Phasenumwandlungen oder Reaktionen erzeugen einen Peak in der Wärmeflusskurve (endotherm/exotherm), dessen Fläche der Enthalpieänderung entspricht [105, 106]. Demzufolge misst die DSC Wärmestromdifferenzen und erfasst diese als eine Funktion über die Zeit. Die Wärmeaufnahme bzw. -abgabe wird durch einen Temperatursensor erfasst. In der Wärmestrom-Differenz – Kurve wird der zeitabhängige Temperaturgradient dargestellt. Die Enthalpiegröße (in $[J/g]$) ist definiert durch die lokale Abweichung zur Basislinie.

8.2.1 Apparativer Aufbau der Thermoanalyse

Die simultane Messung von Massenänderungen und Wärmefluss in Abhängigkeit der Temperatur erfolgt mit einer *STA 409 CD* der *Fa. Netzsch Gerätebau GmbH*. Ein schematischer Aufbau ist in Abb. 8-2 dargestellt. Das System wird kontinuierlich mit Gas durchströmt, wobei die Strömungsgeschwindigkeit durch den digitalen und integrierten *Mass Flow Controller* der *Fa. Netzsch Gerätebau GmbH* geregelt wird.

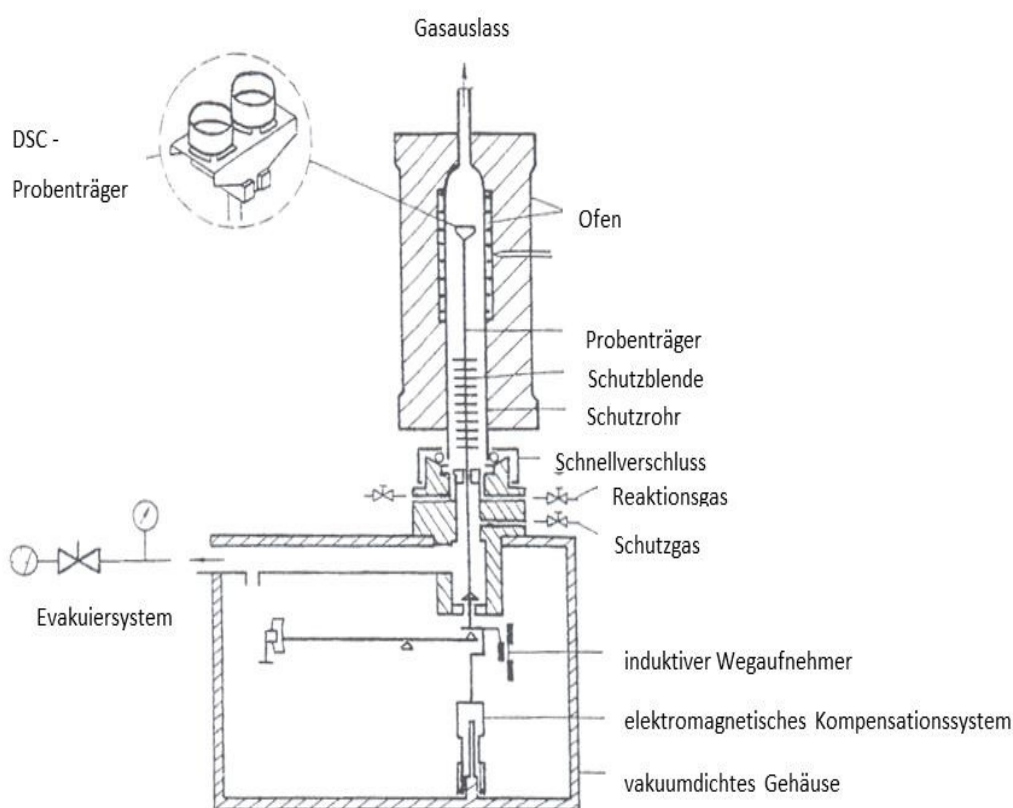


Abb. 8-2: Schematischer Aufbau einer Simultanen Thermoanalyse (TG/DSC) [109]

Die thermogravimetrischen Untersuchungen werden mit einer elektromechanischen Thermowaage durchgeführt. Die Thermowaage besteht aus einem Wägesystem, einer Probenhalterung mit Thermoelement zur Temperaturerfassung. Der STA – Probenträger (siehe Abb. 8-2) ist ein Zwillings – Differenzthermoelement und trägt Proben- und Referenztiegel. Für die Messung der Probentemperatur wird ein Temperatursensor verwendet, welcher möglichst nah an der Probe angeordnet ist. Durch ein Thermoelement in direkter Nähe zu dem Heizelement wird die Ofentemperatur kontrolliert. Die Ofentemperatur wird durch ein definiertes Temperaturprogramm gesteuert. Die beschriebene Probenanordnung ist im Gesamten von einem Ofen umschlossen. Eine konstante Ofentemperatur muss in einer definierten Zone gewährleistet sein. Im Probenraum kann eine definierte Atmosphäre von diversen Gasen festgelegt werden. Das durchströmende Gas muss im Probenbereich die Probentemperatur erreicht haben [62]. Die Temperatursteuerung,

Datenerfassung und Regelung der Atmosphäre werden rechnerunterstützend aufgezeichnet.

Des Weiteren ist die STA gekoppelt mit einem Quadrupol – Massenspektrometer (*kurz QMS*) zur Charakterisierung von Emissionsgasen. Dies erfolgt über eine *STA – QMS – Skimmerkopplung* der *Fa. Netzsch Gerätebau GmbH* und ermöglicht einen kurzen Gastransfer aus der Probe zum Quadrupol-Massenspektrometer der *Fa. In Process Instruments*. Abb. 8-3 zeigt den schematischen Aufbau einer Verbindung zwischen Skimmeröffnung und QMS – Ionenquelle:

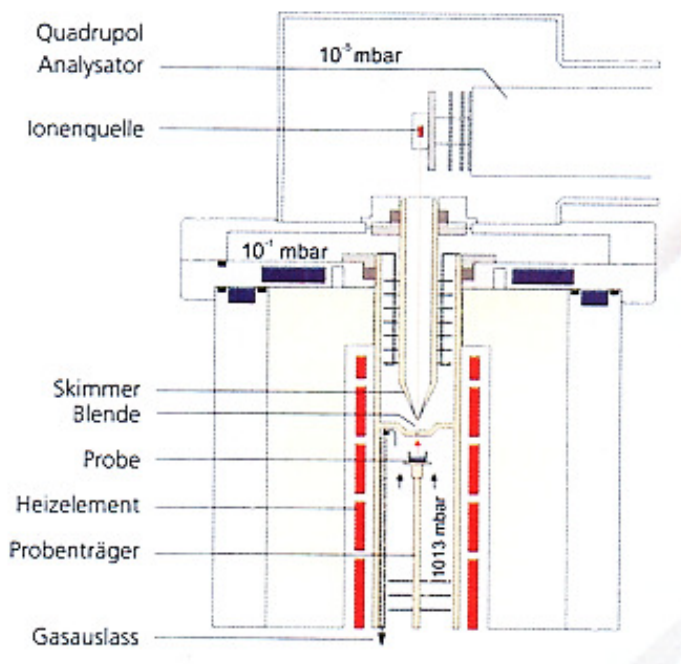


Abb. 8-3: Skimmer – Kopplung STA 409CD – QMS [110]

Wie in Abb. 8-3 dargestellt, wird ein Gasstrom aus Atmosphärendruck und Reaktionsgasen nach Passieren der Blende in den Skimmer (aerodynamischer Strahlabwähler) und anschließend zur QMS – Ionenquelle geleitet [110, 111]. Die Druckreduzierung von Atmosphärendruck an der Probe bis zum Hochvakuum hinter der Skimmerspitze erfolgt über ein zweistufiges System. Hierzu wird zwischen Thermowaage (Atmosphärendruck) und Massenspektrometer (Hochvakuum) ein druckreduzierendes Interface geschaltet. Alle Komponenten des Skimmerkopplungssystems werden zusammen mit der Probe beheizt. Dies hat den Vorteil, dass Emissionsgase nicht im Skimmerkopplungssystem kondensieren.

8.2.2 Einflussparameter

Das Thermogramm wird von einer Reihe apparativer Faktoren und Eigenschaften der Probe beeinflusst [112, 113]:

Apparative Faktoren:

- die Ofen-Atmosphäre
- das Ofen- und Tiegelmaterial sowie die Anordnung der Messzellen
- die Geometrie und Art der Thermoelemente
- die Wärmeleitung zwischen Wärmequelle und Messstelle

Eigenschaften der Probe:

- Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität der Probe
- Teilchengröße und Packungsdichte bei pulverförmigen Proben
- Korngröße und Korngrößenverteilung
- Anteil an flüchtigen Bestandteilen
- Wassergehalt in der Probe
- die Probenmasse
- die Anfangstemperaturen der Probe

Des Weiteren ist der Verlauf der DSC – Messkurve abhängig von der Aufheizgeschwindigkeit. Die Aufheizrate hat Einfluss auf Peakhöhe und Peakform sowie die Lage des Peakmaximums. Eine schnellere Aufheizgeschwindigkeit bewirkt eine Verschiebung des Peakmaximums zu höheren Temperaturen. Grund hierfür ist, dass pro Zeiteinheit eine größere Stoffmenge umgewandelt werden kann. Zudem wird der Peak höher und schmaler.

In den aufgeführten Einflussfaktoren liegen häufiger die Ursachen für schlechte Vergleichbarkeit von Stoffkennwerten und Reproduzierbarkeit. Durch eine Auftriebskorrektur lassen sich die gerätespezifischen Faktoren minimieren.

8.2.3 Auswertung der TG/DSC-Kurven und MS-Spektren

Die Auswertung der TG/DSC – Kurven erfolgt mit dem Software-Programm *Netzsch Proteus 5.2.1* der Fa. *Netzsch Gerätebau GmbH*.

Im Wesentlichen wird die Bestimmung der Massenänderung durch Auftriebs- und Strömungskräfte beeinflusst. Dies führt zu einer scheinbaren Massenänderung. Diese Einflussparameter hängen hauptsächlich von der Temperatur, dem Probenvolumen, der Proben-dichte, der Gasdichte und Strömungsgeschwindigkeit des Gases ab sowie der Ofengeometrie. Experimentell werden diese Faktoren durch eine Auftriebskorrektur erfasst und von der Messkurve abgezogen. Eine Fehlinterpretation von gerätespezifischen Kurvenverläufen kann somit minimiert werden. Man erhält durch Subtraktion der Auftriebskorrekturkurven von den TG/DSC – Kurven die auftriebskorrigierten Messkurven. Im Folgenden werden ausschließlich auftriebskorrigierte Messkurven diskutiert.

Die thermogravimetrischen Messdaten stellen die Massenänderung der Probe gegen die Temperatur oder Zeit dar. Die Auswertung von TG – Kurven soll charakteristische Temperaturen und die zugehörigen Massenänderungen liefern. Beispielsweise lässt sich der Feuchtegehalt einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur abgrenzen sowie der Anteil an flüchtigen Bestandteilen und der Aschegehalt je nach Gasatmosphäre zuordnen. Die relative Massenänderung muss grundsätzlich stöchiometrisch sein.

Bei DSC – Messungen wird die Enthalpieänderung als Funktion der Temperatur ermittelt [62]. Die Umwandlungswärme ist der Peakfläche proportional [104]. Die Peakfläche wird begrenzt durch eine konstruierte Basislinie. Durch Integration des Peaks über die Zeit wird die Umwandlungswärme ermittelt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist temperaturabhängig und kann durch die *Arrhenius* – Gleichung beschrieben werden. Die erste messbare Abweichung der Messkurve von der Basislinie bei einer Temperatur T_i wird als Temperatur der beginnenden Reaktion bezeichnet [104, 107]. Die Abweichung der Messkurve der Probe von der Basislinie entspricht einer Phasenumwandlung und/oder eine chemische Reaktion.

Die Emissionsgasuntersuchungen erfolgen qualitativ und quantitativ in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen. Bei der Verbrennung von Kohle werden typische Ionenströme dargestellt. Dies erfolgte durch eine Kalibrierung mit Calciumoxalat, um eine Emissionsgasanalyse (quantitative Bestimmung des Wasser- und Kohlenstoffgehaltes) durchzuführen.

8.2.4 Peakfläche und Umwandlungsenthalpie

Die Enthalpieänderung ist mit einer Änderung der Wärmekapazität verbunden [114]. Aufgrund dessen wird eine Basislinie unter der Messkurve konstruiert. Die Messkurve stellt die Abweichung des Differenzheizleistungssignals von der Nulllinie dar. Die Umwandlungsenthalpie ist proportional der Peakfläche und somit abhängig von dem Verlauf der Basislinie. Für die Bestimmung der Peakfläche ist es zwingend erforderlich eine Basislinie zwischen Start- und Endpunkt der Integration zu konstruieren. Die Konstruktion der Basislinie hängt von der ablaufenden Reaktion, Umwandlung und Reaktion in der Probe ab [106]. Besonders wichtig ist dies bei Proben, die eine Änderung der spezifischen Wärme beinhalten. Dies setzt voraus, dass alle physikalischen und chemischen Veränderungen während der Umwandlung in Betracht gezogen werden.

In der Literatur werden verschiedene Möglichkeiten zur Konstruktion der Basislinie vorgestellt [104, 106, 115]. Die im Folgenden dargestellten zwei Möglichkeiten zur Konstruktion einer Basislinie entsprechen der DIN 51007 [104]. Abb. 8-4 stellt die Methoden zur Basislinienkonstruktion dar, nach denen die Bestimmung der Peakfläche erfolgen kann:

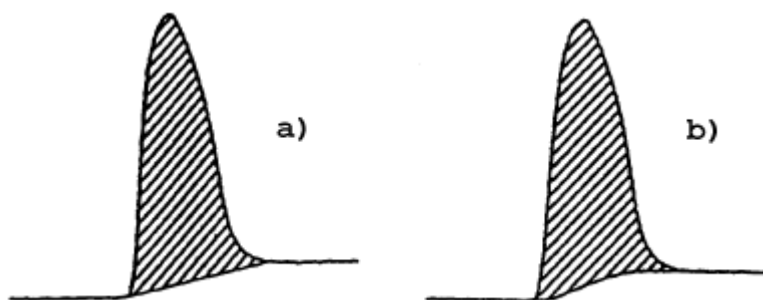


Abb. 8-4: *Möglichkeiten der Basislinienfestlegung nach DIN 51007 [104]*

Abb. 8-4a zeigt eine linear interpolierte Basislinie. Hierbei werden Peakanfangstemperatur und Peakendtemperatur durch eine Gerade verbunden. Dies ist eine einfache grafische Konstruktion. Sie findet Anwendung bei Proben (z.B. reine Stoffe), deren Reaktion ein konstantes Verhalten der spezifischen Wärme zeigt. Die in dieser Arbeit verwendete Methode für die Basislinienfestlegung ist in Abb. 8-4b dargestellt, die sogenannte Integrale-Basislinie (Sigmoidale-Basislinie). Diese Basislinienkonstruktion besteht darin, den Basislinienverlauf der Peakform anzupassen. Sie beruht auf einem Iterationsverfahren und findet Anwendung bei Proben, dessen Thermogramm mit deutlichen C_p – Änderungen einhergeht (siehe Abb. 8-4) [106].

8.3 Experimentelle Durchführung

Für die thermoanalytischen Versuche wurden die Kohlen **EBK 1**, **EBK 2** und **PK 1** untersucht. Diese Kohlen wurden zur Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen der DIN – Methoden (siehe Kapitel 2) und den Ergebnissen der Röntgenfluoreszenzanalyse (siehe Kapitel 6) ausgewählt.

8.3.1 Kalibrierung des DSC – Kalorimeters

Bei der Kalibrierung des DSC – Kalorimeters erfolgt die Kalibrierung der Temperatur und die Enthalpie simultan (siehe Kapitel 8.2.2). Hierfür werden die Versuchsparameter (Aufheizrate, Gas, Probenträger, Tiegel) wie für die zu untersuchenden Proben verwendet. Für die Kalibrierung werden fünf Referenzmaterialien mit bekannter Schmelztemperatur und Enthalpieänderung ausgewählt (Indium, Bismut, Zink, Aluminium, Gold).

Die Genauigkeit der Kalibrierung wird beeinflusst durch apparativ bedingte Änderungen und Versuchsparameter. Gründe für die Abweichungen sind [107, 116]:

- Gerätetyp
- Art des Gasvolumenstroms
- Art, Maße und Position der Tiegel auf dem Probenträger
- Masse der Probe
- Aufheizrate und Abkühlrate

Die Kalibrierung der Temperatur und Enthalpie wurde nach Angaben des Herstellers durchgeführt [106].

8.3.1.1 Temperaturkalibrierung

Die Temperaturkalibrierung wurde mit fünf zertifizierten Referenzmaterialien (Indium, Bismut, Zink, Aluminium, Gold) in einem Temperaturbereich von 156.6°C bis 1064.2°C durchgeführt. Eine Auftriebskorrektur wurde für jede Referenzsubstanz vorgenommen. Die Kalibrierung erfolgt über die Bestimmung der extrapolierten Onset – Temperatur der Schmelztemperatur von Indium, Bismut, Zink, Aluminium und Gold. Die Onset – Temperatur entspricht der Umwandlungstemperatur und wird als Schnittpunkt der extrapolierten Basislinie und der Tangente am ersten Anstieg des Peakmaximums definiert [107].

8.3.1.2 Enthalpiekalibrierung

Die Enthalpiekalibrierung erfolgt simultan mit der Temperaturkalibrierung. Für die Kalibrierfunktion $K(T)$ [107]:

$$P(T) = K(T) \cdot E(T) \qquad 8-1$$

Hierbei ist $E(T)$ das elektrische Signal, welches vom Gerät bereitgestellt wird und $P(T)$ die Heizleistung, welche bei der Temperatur T in den Probenkörper fließt. Infolgedessen wird die Kalibrierfunktion durch den Vergleich der zertifizierten und gemessenen Werte ermittelt. Die Empfindlichkeit der Referenzsubstanzen (in [mW/mV]) wird durch Integration der Fläche des Schmelzpeaks der DSC – Messkurve bestimmt.

Da die Wärmeleitfähigkeit der verwendeten Gase beziehungsweise des Gasgemisches einen Einfluss auf den Wärmeinhalt hat, ist es auch bei der Enthalpiekalibrierung von Nöten, für die verwendeten Gasatmosphären eine Kalibrierung durchzuführen.

8.3.2 Durchführung der Messung

5mg Probe wird in einen Korund – Tiegel eingewogen und mit einem Stempel angedrückt, so dass die Probe in dem Tiegel sowie über den Tiegelboden gleichmäßig verteilt ist. Die Probenmasse wird möglichst klein gewählt, damit ein schnellerer Wärmeübergang gewährleistet wird. Als Referenz bei den DSC – Messungen dient ein leerer Tiegel. Vorteilhaft ist, dass der Wärmewiderstand überwiegend durch den Tiegel bestimmt wird [111]. Nach dem Bestücken des DSC – Probenträgers wird der Ofenraum geschlossen. Um ein Stoffaustausch der Probe mit der Umgebung zu gewährleisten, wird der Tiegel nicht verschlossen. Die thermoanalytische Messung erfolgt mit einem dynamischen Temperaturprogramm mit einer Aufheizrate von 10°C/min. Um den Feuchtigkeitsgehalt der Probe zu erfassen, wird eine Starttemperatur von 30°C gewählt. Da der Wärmeinhalt von Einblaskohlen bei der Verbrennung bestimmt werden soll, wurde eine Endtemperatur von 1000°C gewählt. Als Atmosphäre wurden folgende Gasatmosphären verwendet:

1. 100% Stickstoff
2. Gasgemisch aus 80% Stickstoff und 20% Sauerstoff (synthetische Luft)

Eine Auftriebskorrektur wurde für jede Gasatmosphäre und Aufheizrate unter identischen Versuchsbedingungen wie für die späteren Proben durchgeführt. Die Kalibrierung des DSC – Kalorimeters erfolgte nach Herstellerangaben [104, 106, 107].

8.4 Ergebnisse und Diskussion der thermoanalytischen Untersuchung von Einblaskohlen

Die Untersuchung von physikalisch-chemischen Vorgängen von Kohleproben in inerten und oxidierender Umgebung wird durch Phasenumwandlungen gekennzeichnet. Zu den in dieser Arbeit betrachteten Phasenumwandlungen zählen:

Chemische Reaktion:

- fest/fest; Kohle/Asche; in oxidierender Gasatmosphäre
- fest/gasförmig; Kohlenstoff/Kohlenstoffoxide; in inerten und oxidierender Gasatmosphäre

Verdampfen:

- flüssig/gasförmig; Wasser/Wasserdampf; in inerten und oxidierende Gasatmosphäre

Mit dem definierten Temperaturprogramm können einzelne Phasenumwandlungen nicht voneinander getrennt werden. Grund hierfür sind überlagernde Reaktionen bei dynamischer Temperaturführung, wie beispielsweise das Verdampfen von Wasser und die Bildung von Kohlenstoffdioxid. Die erste messbare Abweichung von der Basislinie entspricht im Temperaturbereich von 30°C bis ca. 200°C der Verdampfung von Wasser.

8.4.1 Pyrolyse von Einblaskohlen

Zur Beurteilung der Pyrolyseprodukte wurden die Kohlen einem Temperaturprogramm unter inerten Bedingungen unterworfen. Die Ergebnisse der Emissionsgasanalyse unter inerten Bedingungen zeigen die Bildung von verschiedenen flüchtigen Stoffen wie Kohlenwasserstoffe, Kohlenstoffoxiden und Wasserstoff [117].

In Abb. 8-5 sind die dTG – Messkurven der Einblaskohlen und des Petrolkokes dargestellt. Die differentielle Darstellung des Massenverlustes (dTG – Kurven) beschreibt die Geschwindigkeit der Gewichtsänderung. Die Pyrolyseversuche wurden unter Stickstoff durchgeführt mit einer Heizrate von 10°C/min. Die jeweilige Probe lag mit einem Kornband von 40-63µm vor. Der Verlauf der Entgasung ist abhängig von dem Anteil an flüchtigen Bestandteile der Kohle (siehe Abb. 8-5 und Tab. 8-1). Anhand der Abb. 8-5 ist die Peakbreite und -höhe, welche den Ausgasungsverlauf kennzeichnet, ist zu erkennen, dass bei **EBK 1** aufgrund eines hohen Anteils an flüchtigen Bestandteilen (24.62 Mass% ± 0.247Mass%) die größte Ausprägung der Entgasung zeigt. **PK 1** hingegen weist eine geringe Entgasungseigenschaft auf, was wiederum auf den geringeren Anteil an flüchtigen

Bestandteilen ($14.79\text{Mass}\% \pm 0.058\text{Mass}\%$) im Vergleich zu **EBK 1** und **EBK 2** ($16.16\text{Mass}\% \pm 0.099\text{Mass}\%$) zurückzuführen ist.

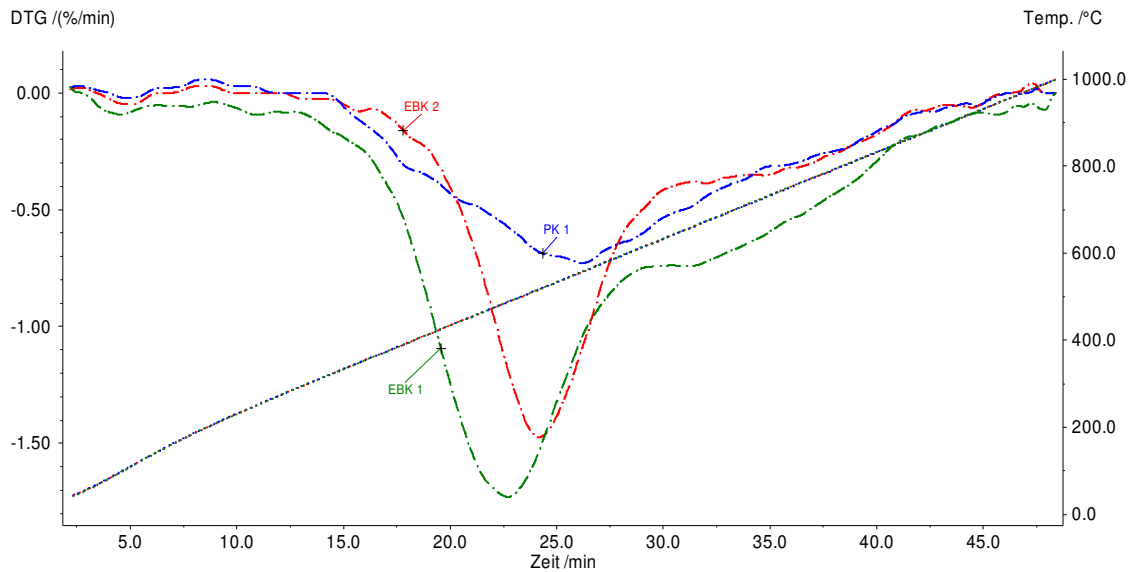


Abb. 8-5: Pyrolyseversuch mit einer Heizrate von 10K/min

Die Entgasung beginnt bei ca. 350°C. Zwischen 450°C bis 600°C wird ein Maximum der freisetzen flüchtigen Bestandteile erreicht. Bei weiterem Temperaturanstieg nimmt die freiwerdende Gasmenge deutlich ab. Bei einer Temperatur von 1000°C sollte der Entgasungsvorgang vollständig abgeschlossen sein [118, 119].

Mit dem Verlauf der Pyrolyse tritt somit ein Massenverlust auf. Ursache hierfür sind die flüchtigen Bestandteile. Das Entgasungsmaximum wird bei zunehmendem Anteil an flüchtigen Bestandteilen zu geringeren Temperaturen in der dTG – Messkurve verschoben.

Die entstehende Gasmenge wird quantitativ ermittelt ($n = 5$). Der Vergleich zur DIN – Methode ist in Tab. 8-1 aufgezeigt ($n = 5$) (siehe Kapitel 2.8):

Tab. 8-1: Vergleich des Anteils an flüchtigen Bestandteilen

	Flüchtige Bestandteile STA	Flüchtige Bestandteile TKSE
EBK 1 [Mass%]	24.62 ± 0.247	24.47 ± 0.184
EBK 2 [Mass%]	16.45 ± 0.269	16.16 ± 0.099
PK 1 [Mass%]	15.25 ± 0.311	14.79 ± 0.058

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe innerhalb eines definierten Kornbandes zeigen gute Korrelationen zur DIN – Methode zur Bestimmung der flüchtigen Bestandteile (siehe Kapitel 2.8). Weiterhin wurden Versuche mit definierten Kornfraktionen und Heizraten von 20°C/min durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die freiwerdende Gasmenge un-

abhängig von der Heizrate und Korngröße ist, da stets bis 1000°C aufgeheizt wurde und die Bestimmung gravimetrisch erfolgte.

8.4.2 Untersuchungen der Einblaskohlen unter oxidativen Bedingungen

Kohle enthält in wechselnden Mengen Wasser und anorganische Begleitstoffe. Durch Verbrennung der Kohle fallen die mineralischen Bestandteile als Asche an. Beim Aufheizen der Kohle wird ein Teil der eingebrachten Wärme verbraucht. Die verbrauchte Wärmemenge ist abhängig von dem Wassergehalt und von dem Anteil an flüchtigen Bestandteilen [3].

Die Verbrennungsversuche wurden mit synthetischer Luft durchgeführt. Unter oxidativen Bedingungen kann die Restmasse als Asche bestimmt werden. Durch Integration des Wärmestroms über die Zeit erhält man den Wärmeumsatz beziehungsweise die Enthalpieänderung der Kohleprobe. Um eine quantitative Aussage über den Gehalt an Kohlenstoff und Analysenfeuchte zu erhalten, wurde die STA mit Calciumoxalat kalibriert.

Mit Hilfe der massenspektrometrischen Untersuchungen kann die Abfolge des in Kapitel 8.1 vorgestellten „Umsetzungsmechanismus“ bei der Verbrennung von Kohle nachgewiesen werden. In Abb. 8-6 ist exemplarisch für **EBK 2** das Thermogramm sowie die Ionenströme für Kohlenstoffdioxid und Wasser dargestellt. Es wurde mit einer Heizrate von 10°C/min aufgeheizt und ein definiertes Kornband (40-63µm) untersucht. Beim Aufheizen der Kohle bis 200°C entweicht zunächst hygroscopisch gebundenes Wasser (Analysenfeuchte). Anschließend erfolgt die Entgasung der flüchtigen Bestandteile bis ca. 700°C [33]. Als Produkt der Verbrennung bleibt Asche zurück.

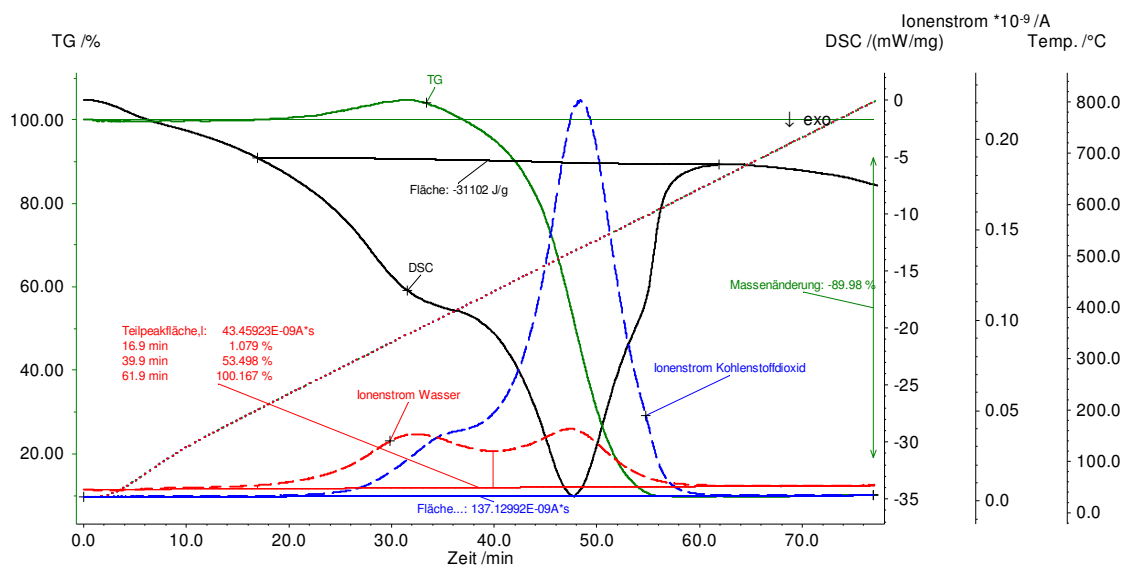


Abb. 8-6: Exemplarische Auswertung der TG, DSC und Ionenströme von H_2O^+ und CO_2^+ am Beispiel von EBK 2

In Abb. 8-6 ist die Abhängigkeit der Umwandlungsenthalpie, des Massenverlustes und der Ionenstrom für die Verbrennungsprodukte Kohlenstoffdioxid und Wasser gegen die Zeit aufgetragen. Es wird deutlich, dass durch Aufheizen zunächst eine Gewichtszunahme bis 400°C festzustellen ist. Gewichtszunahmen können auftreten, wenn die Probe mit der Ofenatmosphäre reagiert, z.B. durch Oxidation von Metallen [100]. Die Gewichtszunahme korreliert nicht mit dem Aschegehalt und lässt sich demnach auf eine Adsorption von Sauerstoffmolekülen an die Kohlepartikel zurückführen [65-67]. Ab ungefähr 400°C nimmt die TG – Messkurve ab, wobei der Masseverlust gekennzeichnet ist durch die Freisetzung von flüchtigen Bestandteilen (Vergleich Kapitel 8.4.1). Dies ist exemplarisch an den Ionenströmen zu erkennen. Durch die Kalibrierung mit Calciumoxalat ist eine Quantifizierung der Analysenfeuchte bis 200°C möglich und weist eine gute Übereinstimmung mit der Bestimmung nach DIN 51718 auf [24]. Ferner kann durch Integration (30°C – 1000°C) des Ionenstromes für Kohlenstoffdioxid der Gehalt an Kohlenstoff bestimmt werden. Zusammen mit der Bildung von Kohlenstoffoxiden wird Kristallwasser sowie auch Reaktionswasser freigesetzt. Dies führt zu einem zusätzlichen Wärmeverlust. Die DSC – Messkurve beschreibt das Verbrennungsverhalten und ist eine Temperaturfunktion der spezifischen Wärmekapazität C_p [100]. Die Bestimmung der Umwandlungsenthalpie (Heizwert) erfolgte in den Integrationsgrenzen von 200°C-650°C.

In Tab. 8-2 sind die ermittelten Ergebnisse der Verbrennungsuntersuchungen dargestellt (n = 5):

Tab. 8-2: Verbrennungsergebnisse für EBK 2

	C_{wf} [Mass%]	Asche_{wf} [Mass%]	H_u [kJ/kg]
TKSE	84.31 ± 0.027	7.70 ± 0.038	32421 ± 58
wd RFA (AF)	84.18 ± 0.189	8.20 ± 0.085	33244 ± 49
ed RFA (AF)	84.70 ± 0.314	7.21 ± 0.247	33450 ± 131
STA	76.60 ± 1.85	7.93 ± 0.23	31102 ± 409

Aus Tab. 8-2 zeigt sich eine gute Korrelation des mit der STA ermittelten Aschegehaltes im Vergleich zu den mit DIN – Methoden (siehe Kapitel 2) und der Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmten Gehalten. Hingegen weist der per DSC – Messungen bestimmte Heizwert bei den Verbrennungsversuchen deutliche Abweichungen von ca. 1000kJ/kg auf. Dies liegt einerseits an dem „Alterungsprozess“ der Kohlen und der damit verbundenen Enthalpie-

abnahme sowie andererseits an den gewählten Integrationsgrenzen für den Wärmestrom [71]. Der Integrationsbeginn bei 200°C wurde gewählt, da sich der Brennwert vom Heizwert durch die Feuchte unterscheidet. Reines Wasser zeigt in DSC – Kurven einen endothermen Verlauf. Dies konnte aufgrund von überlagerten physikalisch – chemischen Effekten nicht nachgewiesen werden. Die DSC – Messkurve zeigt deutlich einen exothermen Verlauf bis 200°C. Komplex stellt sich die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes dar. Da die Verbrennungsversuche mit synthetischer Luft durchgeführt worden sind, stellte sich die Emissionsgasanalyse des Massenfragmentes $m/z = 28$ als schwierig dar. Grund hierfür ist zum einen, dass bei $m/z = 28$ Stickstoff detektiert wird als auch Kohlenstoffmonooxid. Kohlenstoffmonooxid entsteht bei der unvollständigen Verbrennung von Kohle und kann nicht vollständig verhindert werden. Dies erklärt die deutliche Abweichung des ermittelten Kohlenstoffgehaltes, welcher mit der Thermoanalyse ermittelt wurde im Vergleich zu den mit der RFA und DIN – Methoden bestimmten Gehalten (siehe Kapitel 2 und Kapitel 6).

Schlussfolgernd erlaubt die thermoanalytische Kohleanalytik eine schnellere Charakterisierung als herkömmliche Methoden (siehe Kapitel 2.8). In den Pyrolyseversuchen konnte eine sehr gute Übereinstimmung der flüchtigen Bestandteile gefunden werden. Dies trifft auch für den Aschegehalt und die Analysenfeuchte unter oxidativen Bedingungen zu. Die Analysenfeuchte entspricht dem Gewichtsverlust bis 200°C. Als Rückstand nach der Verbrennung bleibt die Asche zurück. Abweichungen sind bei den Heizwerten und Kohlenstoffgehalten zu erkennen. Der Heizwert wird über das Flächenintegral der DSC – Messkurve ermittelt. Des Weiteren sollte durch Änderung des Gasgemisches zu Argon/Sauerstoff und anschließender Kalibrierung der Ionenströme mit Calciumoxalat auch Kohlenstoffmonooxid detektiert werden können. Dies hätte den Vorteil, dass der Gesamtkohlenstoffgehalt in Verbrennungsversuchen bestimmt werden könnte, da die Bildung von CO und CO₂ mit der Verbrennung einhergeht.

9 Gesamtdiskussion und Ausblick

Von den in dieser Arbeit vorgestellten Analysemethoden erfüllte die Röntgenfluoreszenzanalyse zur direkten Bestimmung der aschebildenden Elemente und des Schwefels aus der Kohleschüttung sowie anschließenden Berechnung der Elementarzusammensetzung die Anforderungen für den Einsatz im Produktionsprozess bzw. für den Einsatz als prozessnahe Analytik. Daneben gibt es das Bestreben die eingesetzten Brennstoffe entsprechend der Qualität effizienter zu nutzen, da die Analysenergebnisse nicht mehr mehrere Stunden später zur Verfügung stehen. Die entwickelte Methode ermöglicht die nötigen brennstofftechnisch relevanten Parameter aus den eingesetzten Reduktionsmitteln zeitnah zu ermitteln.

Die Methode wurde speziell für die Analyse von Einblaskohlen und Staubkohlenmischungen entwickelt. Die Quantifizierung der aschebildenden Elemente und des Schwefels und die Berechnung des Sauerstoff- und Kohlenstoffgehaltes führen zu hervorragenden Ergebnissen (Übereinstimmung von > 99%) in Korrelation zur konventionellen Kohleanalytik.

Mit den durchgeführten Versuchen ist die Funktionalität des hergeleiteten Gleichungssystems zur Quantifizierung der Elementarzusammensetzung für Einblaskohlen und Staubkohlenmischung erbracht. Damit ist zunächst der erste Teil der Verfahrensentwicklung abgeschlossen. Es ist zurzeit ein Verfahren, mit dem zwar noch nicht kontinuierlich jedoch in kurzen Zeitabständen die Elementaranalyse von Kohlen durchgeführt werden kann. Die röntgenfluoreszenzspektrometrischen Methoden zeichnen sich durch gute Nachweisgrenzen (ed RFA NWG $\leq 0.0111\text{Mass\%}$) aus, wobei die wd RFA (NWG $\leq 0.0037\text{Mass\%}$) nachweisempfindlicher ist. Das kompakte ed RFA Benchtop – Gerät ist allerdings wesentlich kostengünstiger und benötigt keine externe Kühlung. Zusätzlich wird nicht während der gesamten Messzeit unter Helium gemessen und die Nachweisempfindlichkeit ist ausreichend für die quantitative Bestimmung der aschebildenden Elemente und des Schwefels in den geforderten Konzentrationsbereichen. Die Nachweisstärke kann durch Verlängerung der Messzeit optimiert werden. Für einen kontinuierlichen Einsatz der Röntgenfluoreszenzanalyse als Analysenverfahren direkt am Hochofen muss unter anderem die Bestimmung des Wassergehaltes geklärt werden. Dies könnte beispielsweise mit einer Mikrowellensonde erfolgen.

Da die Qualität der Analysenergebnisse vom Wassergehalt abhängig ist, muss demnach eine Korrektur des Gleichungssystems und der Heizwertformel erfolgen. Des Weiteren muss für die Übertragung dieser neu entwickelten prozessnahen off-line Methode – welche zukünftig als on-line Verfahren dienen soll – die Standortfrage, Probenahme sowie die Implementierung des Röntgenfluoreszenzspektrometers in den Hochofenprozess disku-

tiert werden. Die technische Verwendung und die mögliche kommerzielle Nutzung des Verfahrens stehen im Vordergrund. Durch die Überprüfung und Bewertung der eingesetzten Staubkohlenmischung anhand der Elementaranalyse, kann die Prozessführung auf wechselnde Brennstoffmischungen mit der Anpassung der Betriebsbedingungen reagieren.

In Anlehnung an die Elementaranalyse sollte eine weitere Methode zur Quantifizierung von festen Brennstoffen erfolgen (Bestimmung der Enthalpieänderung, des Gesamtkohlenstoffgehaltes, der Analysenfeuchte und des Aschegehaltes). Die vorliegenden Ergebnisse der Quantifizierung mit dem Verfahren der thermischen Analyse haben gezeigt, dass für die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes weitere Forschungsaktivitäten hinsichtlich Gasatmosphäre, Kalibrierung und Wärmekapazitäten nötig sind. Eine Kalibrierung unter synthetischer Luft führte nur bedingt zum Erfolg. Weiterhin konnte im Rahmen dieser Arbeit unter Anwendung der Thermoanalyse gezeigt werden, dass der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen und der Aschegehalt eine sehr gute Korrelation zu herkömmlichen Analysemethoden aufweist. Nachteilig ist, dass hierfür zwei Messungen durchgeführt werden müssen, was wiederum mit einem hohen Zeitaufwand verbunden ist.

Zur Verbesserung der Genauigkeit der Quantifizierung als direktes Analyseverfahren wäre eine Kalibrierung mit Calciumoxalat unter oxidativen Bedingungen (Gasgemisch aus Argon/Sauerstoff) nötig. Dies sollte eine quantitative Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes ermöglichen und demzufolge die Richtigkeit der Analysenergebnisse im Vergleich zu DIN – Verfahren erhöhen.

Die Heizwerte weichen wie bei der Berechnung aus der Elementarzusammensetzung ab. Um die Energieeffizienz der Reduktionsmittel optimal zu ermitteln, kann dies über die Bestimmung der Wärmekapazität erfolgen. Dies ist jedoch mit einem hohen experimentellen und rechnerischen Aufwand verbunden, sollte aber zu einer genaueren Erfassung des Brennwertes beziehungsweise Heizwertes führen.

Des Weiteren wurden verschiedene Kohlesorten, insbesondere Koks-kohlen unter Anwendung röntgenfluoreszenzspektrometrischer Methoden qualitativ identifiziert. Aus den Versuchen zur Identifizierung von Kohlesorten konnte eindeutig die Korrelation der Korngröße und der Intensität festgestellt werden. Da die Zuordnung unbekannter Kohleproben als Eingangskontrolle dienen soll, muss zunächst eine definierte Probenvorbereitung durchgeführt werden. Dies beinhaltet das Trocknen und Zerkleinern des Probenmaterials. Wenn die Probenaufbereitung für das Probenmaterial zu Erstellung der Datenbank genauso erfolgt wie für die unbekannten Proben und ein definiertes Kornband für die Analytik verwendet wird, können Korngrößeneffekte weitgehend ausgeschlossen werden.

Dies kann durch geeignete Trockenmühlen mit eingebauten Sichtern (Klassierung von Feststoffen nach definierten Eigenschaften wie beispielsweise Partikelgröße) ermöglicht werden. Ein großer Vorteil wäre dabei, dass die Trocknung und Zerkleinerung zeitgleich erfolgt sowie ohne zusätzlichen Arbeitsaufwand ein einheitliches Kornband (beispielsweise $< 40\mu\text{m}$) erzielt werden kann. Weiterhin muss eine hohe Anzahl an Referenzproben für den Aufbau der Datenbank zur Verfügung stehen, um geringe Schwankungen in den Elementgehalten innerhalb eines Flözes zu kompensieren. Die Fingerprintanalyse ist eine schnelle und effiziente Möglichkeit Kohlesorten zu identifizieren.

Vorteilhaft aller vorgestellten Analysenmethoden für die qualitative und quantitative Bewertung von Kohle ist die deutlich verkürzte Versuchszeit, ein wesentlich geringerer apparativer Aufwand sowie Arbeitsaufwand im Vergleich zur konventionellen Kohleanalytik.

10 Zusammenfassung

Kohle ist ein heterogenes Naturprodukt, welches durch Inkohlung entsteht. Durch diesen Entstehungsprozess bilden sich verschiedene Kohlesorten, die sich in ihrer Zusammensetzung und damit in ihren chemischen Eigenschaften unterscheiden. In den vergangenen Jahren sind die Preise für Rohstoffe wie Koks, Kohlen und Erze stark gestiegen. Durch die steigenden Rohstoffkosten verstärkte sich der Anreiz die Materialeffizienz zu erhöhen und somit den Bedarf an Einsatzreduktionsmittel für den Hochofen zu senken. Um den Koksverbrauch zu senken werden aufgrund dessen Einblaskohlen in den Unterofen eingeblasen. Diese Reduktionsmittel sind kostengünstiger, verfügen jedoch nicht über eine gleichbleibende Qualität. Weiterhin steigen die Ansprüche der Stahlindustrie an einen nachhaltigen Umweltschutz. Zukünftig müssen insbesondere in den Bereichen der CO₂ – Emission und der effiziente Nutzung von Rohstoffen gesetzliche Vorgaben erfüllt werden.

Die Entwicklung einer neuen Analysenmethode zur prozessnahen Untersuchung von Einblaskohlen und Staubkohlenmischungen stellen den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit dar. Im Hinblick auf ein schnelles, zerstörungsfreies und nachweisstarkes Analysenverfahren mit der Zielsetzung des Einsatzes als on-line Verfahren wurde die Röntgenfluoreszenzanalyse gewählt.

Mit der Quantifizierung der aschebildenden Elemente und des Schwefelgehaltes in analysenfein aufbereiteten Kohleproben (Pulverproben, Korngrößenverteilung 80% < 90µm) und der anschließenden Berechnung des Kohlenstoff- und Sauerstoffgehaltes sowie der Berechnung des Heizwertes lässt sich die Bewertung der Kohlen bei deutlich verkürzter Versuchszeit realisieren. Das entwickelte Analyseverfahren auf der Basis der Röntgenfluoreszenzanalyse wurde zur Bestimmung der Elemente Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti und Fe als Aschebildner und zur Bestimmung von Schwefel in Kohlematerial eingesetzt. Ein großer Vorteil dieser zerstörungsfreien Methode ist das große Analysenvolumen (Füllhöhe der Probencups ~0.5cm), wodurch auch trotz inhomogener Partikelverteilungen ein richtiges Analysenergebnis erhalten wird. Weiterhin besteht die Möglichkeit Matrixeffekte durch Kalibrierung und durch die Wahl geeigneter Kalibrierproben weitgehend zu minimieren. Der Einsatz der energie – dispersiven und wellenlängen – dispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometrie wurde ebenso eingehend geprüft.

Bedingt durch den heterogenen Charakter der Kohleproben wurden Untersuchungen zum Partikelgrößeneffekt durchgeführt. Dazu wurden Siebanalysen ausgeführt und der Einfluss der verschiedenen Partikelfractionen auf die Intensität des RFA – Analysensignals bestimmt. Die Untersuchungen ergaben, dass die Signalintensität mit größer werdenden

Partikeln abnimmt. Ferner wurde der Einfluss der Analysenfeuchte auf die Intensität im Vergleich zum getrockneten Probenmaterial geprüft. Es zeigte sich eine vernachlässigbar geringe Differenz, so dass die Untersuchungen an analysenfeuchtem Material durchgeführt werden konnten. Es konnten daher direkt aus den erhaltenen Intensitäten die Konzentrationen der Elemente anhand von Kalibriergeraden bestimmt werden.

Für die neu entwickelte Strategie zur Ermittlung der Elementarzusammensetzung und des Heizwertes von Einblaskohlen und Staubkohlenmischungen auf Basis der Röntgenfluoreszenzanalyse wurde eine Arbeits-, Mess-, Kalibrier- sowie Auswertevorschrift erarbeitet. Durch Angabe der statistischen Kenndaten wie Genauigkeit und Nachweis- und Bestimmungsgrenze lässt sich die Leistungsfähigkeit des Analyseverfahrens quantitativ beschreiben.

Der innovative Beitrag der neu entwickelten Methode ist in der schnellen und demzufolge in der zeitnahen Analytik und Auswertung der direkt aus der Kohleschüttung quantitativ bestimmten Aschebildnern, Schwefel und der daraus folgenden iterativen Berechnung der Elementarzusammensetzung zu sehen. In Hinblick auf den Einsatz der Röntgenfluoreszenzanalyse als on-line Analyseverfahren im Produktionsprozess wurde in dieser Arbeit eine Strategie entwickelt, welche den Anforderungen des Hochofenprozesses entspricht. Nach Implementierung des Röntgenfluoreszenzspektrometers in den Hochofenprozess wäre damit zukünftig möglich, die Einblasraten der Staubkohlenmischungen in Abhängigkeit von verfahrenstechnischen Parametern zu steuern.

Alternativ zur Röntgenfluoreszenzanalyse wurde ein Verfahren auf Basis der Verbrennung und Kalibrierung von definierten Ionenströmen zur Bestimmung der Elementaranalyse von Kohlen entwickelt. Unter hochofenähnlichen Bedingungen sollte es möglich sein, Kohlenstoff-, Aschegehalt, Analysenfeuchte und den Heizwert quantitativ zu bestimmen. Es wurden Untersuchungen mit einer simultanen thermischen Analyse gekoppelt mit einem Massenspektrometer durchgeführt. Nach Kalibrierung der DSC – Apparatur konnten Ergebnisse für den Aschegehalt und für die Analysenfeuchte erzielt werden, welche eine Genauigkeit innerhalb der Standardabweichung zu den DIN – Methoden zeigte. Der Kohlenstoffgehalt setzt sich aus den gasförmigen Verbrennungsprodukten Kohlenstoffdioxid und Kohlenmonooxid zusammen. Problematisch hierbei war die Ermittlung des Kohlenstoffgehaltes aus Kohlenstoffmonooxid, da die Verbrennung unter synthetischer Luft durchgeführt worden ist und somit das Massenfragment $m/z = 28$ keine Differenzierung und Quantifizierung von Kohlenstoffmonooxid und Stickstoff (aus synthetischer Luft) zulässt. Der Heizwert befindet sich außerhalb der Vergleichsgrenzen nach DIN 51900-1 [28]. Die Versuche mit der gekoppelten thermischen Analyse führten für die Analysenfeuchte

und den Aschegehalt zu genauen Ergebnissen im Vergleich zu den DIN – Verfahren [23-30]. Den Messstrategien folgend ist die Röntgenfluoreszenzanalyse die Methode der Wahl.

Ein weiterer Aspekt für den Einsatz der Röntgenfluoreszenzanalyse ist die Möglichkeit der Eingangskontrolle der angelieferten Kohlen. Insbesondere bei Importkohlen ist hierbei die unterschiedliche Qualität dieser Reduktionsmittel kritisch zu prüfen. Zur Kontrolle der Importkohlen sowie zur Vermeidung von Verwechslungen bei der Einbringung in die Kokerei ist daher eine schnelle Bestimmung und Beurteilung der Reduktionsmittel notwendig. Demnach war eine weitere zentrale Aufgabe der Arbeit die Identifizierung von Kohlesorten durch einen RFA – Spektrenvergleich. Hierfür wurde zunächst eine Datenbank aus unterschiedlichen Kohlesorten aufgebaut und reale Proben analysiert. In diesen Versuchsreihen zeigte sich deutlich der heterogene Charakter der Korngrößenverteilung der Kohleproben auf die Analysenergebnisse. Lösungsvorschläge für eine optimale Probenvorbereitung zur Minimierung des Partikelgrößeneffektes wurden diskutiert. Mit der qualitativen Bestimmung von Kohlesorten ist demzufolge eine schnelle und effiziente Identifizierung als Eingangskontrolle möglich.

11 Literaturverzeichnis

- [1] T. Aldenhoff, Positionspapier Rohstoffe, Wirtschaftsvereinigung Stahl, 2010.
- [2] K. Kreibich, K. Mülheims M. Peters, Entwicklung und Stand des Kohleeinblasens bei der Thyssen Stahl AG, 1992.
- [3] F.R. Kiesler, Möglichkeiten zur Steigerung der Kohlenstoffeinblasmenge in den Hochofen, Dissertation, Aachen, 1992.
- [4] D. Riedel, Kohle ist nicht gleich Kohle,
<http://deutschersteinkohlenbergbau.de/site/bildungsmedien/Kohleheft.pdf>, 2009.
- [5] R. Gupta, Advanced Coal Characterization: A Review, Energy Fuels, 2, 2007, 451–460.
- [6] R. M. Davidson, Molecular structure of coal, IEA Coal Research, London, ICTIS/TR 08, 1980.
- [7] ohne Autor, Braunkohle - Ein Industriezweig stellt sich vor, DEBRIV Bundesverband Braunkohle, 1999.
- [8] R. Schäfer, Untersuchung der Koks Kohleneigenschaften für die Vorhersage und Beeinflussung der Koksqualität zur Optimierung des Hochofenprozesses, Dissertation, Aachen, 2004.
- [9] H. Brückner, Untersuchungsverfahren für feste Brennstoffe, Oldenbourg, München, 1943.
- [10] Ruhrkohlen Handbuch: Anhaltszahlen, Erfahrungswerte und praktische Hinweise für industrielle Verbraucher, 6. Auflage, Glückauf GmbH, Essen, 1984.
- [11] W. Gumz, R. Regul, Die Kohle: Entstehung, Eigenschaften, Gewinnung und Verwendung, Glückauf GmbH, Essen, 1954.
- [12] K. H. van Heek, Entwicklung der Kohlenwissenschaft im 20. Jahrhundert (2), EEK - Erdöl Erdgas Kohle, 116, 2000, 34–41.
- [13] K. H. van Heek, W. Hodek, Kohle als makromolekulares System: Zusammenhänge zwischen Struktur und Pyrolyseverhalten, Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie, Bd. 45, 11, 1992.
- [14] P. H. Given, The distribution of hydrogen in coals and the relation to the coal structure, Fuel, Vol. 39, 1960, 147–153.
- [15] C. L. Spiro, Space-filling models for Coal: a molecular description of coal plasticity, Fuel, Vol. 60, 1982, 1121 ff.
- [16] E. Hassel, Technische Thermodynamik, Hochschulschrift, Universität Rostock Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Rostock, 2010.
- [17] K. H. van Heek, Entwicklung der Kohlenwissenschaft im 20. Jahrhundert (1), EEK - Erdöl Erdgas Kohle, 115, 1999, 546–551.
- [18] E. D. Schulz, Bilanzpressekonferenz der ThyssenKrupp AG, Essen, 2010.

- [19] Eurofer, <http://www.eurofer.org/>, 2012.
- [20] B. Lehmann, Hochofen-Einblaskohle – Übersicht der Eigenschaften und Anforderungen hinsichtlich des Hochofenprozesses, Presseinformation, Freiberg, 2011.
- [21] K. Nichler, Staubkohle - Ein hochwertiger Energieträger, Thyssen Schachtbau GmbH, 1998.
- [22] L. Gronwald, Rohstoffversorgung der Stahlindustrie am Beispiel der ThyssenKrupp Steel AG, Bergbau, Stein und Erden, 2008, 318–321.
- [23] Prüfung fester Brennstoffe: DIN 51700; Allgemeines und Übersicht über Prüfverfahren, Beuth, Berlin, 2003.
- [24] Prüfung fester Brennstoffe: DIN 51718; Bestimmung des Wassergehaltes und der Analysenfeuchtigkeit, Beuth, Berlin, 2002.
- [25] Prüfung fester Brennstoffe: DIN 51721; Bestimmung des Gehaltes an Kohlenstoff und Wasserstoff; Verfahren nach Radmacher-Hoverath, Beuth, Berlin, 2001.
- [26] Prüfung fester Brennstoffe: DIN 51719; Bestimmung des Aschegehaltes, Beuth, Berlin, 1997.
- [27] Prüfung fester Brennstoffe: DIN 51724-3; Bestimmung des Schwefelgehaltes – Teil 3: Instrumentelle Verfahren, Beuth, Berlin, 2012
- [28] Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe: DIN 51900-1; Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes. Teil 1: Allgemeine Angaben, Grundgeräte, Grundverfahren, Beuth, Berlin, 2000.
- [29] Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe: DIN 51900-3; Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes. Teil 3: Verfahren mit adiabatischem Mantel, Beuth, Berlin, 2005.
- [30] Prüfung fester Brennstoffe: DIN 51720; Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen, Beuth, Berlin, 2001.
- [31] Prüfung fester Brennstoffe: DIN 51729-10, Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Brennstoffasche. Teil 10: Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), Beuth, Berlin, 2011.
- [32] Chemische Analyse von feuerfesten Erzeugnissen durch Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA): DIN 12677, Schmelzaufschluss-Verfahren, Beuth, Berlin, 2003.
- [33] M.S. Rudack, Einblasen von Kohle mit Zuschlagsstoffen in den Hochofen, Dissertation, Aachen, 1993.
- [34] ThyssenKrupp Steel Europe AG, Bestimmung der Analysenfeuchte, Arbeitsanweisung, 01.2006.
- [35] ThyssenKrupp Steel Europe AG, Bestimmung des Schwefelgehaltes, Arbeitsanweisung, 04.2012.
- [36] ThyssenKrupp Steel Europe AG, Bestimmung von C, H und N in festen Brennstoffproben mittels Elementaranalyse, Arbeitsanweisung, 10.2012.
- [37] ThyssenKrupp Steel Europe AG, Bestimmung des Aschegehaltes, Arbeitsanweisung, 01.2006.

- [38] ThyssenKrupp Steel Europe AG, Bestimmung der flüchtigen Bestandteile, Arbeitsanweisung, 01.2006.
- [39] Elementar Analysensysteme GmbH (Ed.), vario MACRO CHN / CHNS, Bedienungsanleitung, 2005.
- [40] M. Degner, Stahlfibel, Verl. Stahleisen, Düsseldorf, 2007.
- [41] W. Bergmann, Werkstofftechnik 2: Werkstoffherstellung - Werkstoffverarbeitung - Werkstoffanwendung, 3. Auflage, Carl Hanser Verlag, München Wien, 2002.
- [42] ThyssenKrupp Steel Europe AG, Berechnung des Sauerstoffgehaltes, Software Labor-Informations- und Managementsystem für die Analytik.
- [43] ThyssenKrupp Steel Europe AG, Die coulometrische Wasserbestimmung (nach Karl Fischer), Arbeitsanweisung, 03.2006.
- [44] ThyssenKrupp Steel Europe AG, Bestimmung des Brennwertes und Berechnung des Heizwertes, Arbeitsanweisung, 01.2005.
- [45] G. Domazetis, M. Raoarun B. D. James, Analytical and Characterization Studies of Organic and Inorganic Species in Brown Coal, *Energy & Fuels*, 20, 2006, 1556–1564.
- [46] L. T. Kiss, X-Ray Fluorescence Determination of Brown Coal Inorganics, *Anal. Chem.*, Vol. 28, No. 12, 1966, 1731–1735.
- [47] R. Müller, Die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von Massenabsorptionskoeffizienten der Matrix bei der Spurenbestimmung durch Röntgenfluoreszenz, *Spectrochimica Acta*, 20, 1964, 143–151
- [48] J. C. Mills, K. E. Turner, P. W. Roller, C. B. Belcher, Direct Determination of Trace Elements in Coal: Wavelength-dispersive X-Ray Spectrometry with Matrix Correction Using Compton Scattered Radiation, *X-RAY SPECTROMETRY*, Vol. 10, No. 3, 1981, 131–137.
- [49] P. Arıkan, A. Zararsız, N. Efe, Determination of Ash and Sulfur in Coal Via Off-line Calibration of XRF, *Applied Spectroscopy Reviews*, 31, 1996, 167–178.
- [50] J. Tickner, G. Roach, Characterisation of coal and minerals using Compton profile analysis, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 213, 2004, 507–510.
- [51] M. G. Dewison, R. Kanaris-Sotiriou, The determination of trace elements in whole coal by rhodium tube X-ray fluorescence spectrometry: a rock-based synthetic coal calibration, *International Journal of Coal Geology*, 6, 1986, 327–341.
- [52] P. F. Berry, T. Furuta, J. R. Rhodes, Particle Size in Radioisotope X-ray Spectrometry, *Adv. X-ray Anal.*, 12, 1969, 612–631.
- [53] J. K. Kuhn, W. F. Harfst, N. F. Shimp, X-ray fluorescence analysis of whole coal, *Trace Elements in Fuel*, 141, 1975, 66–73.
- [54] Prüfung fester Brennstoffe: DIN 51729-1; Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Brennstoffaschen. Teil 1: Allgemeine Probenherstellung, Beuth, Berlin, 1977.

-
- [55] J. L. Bernardi, Coal Characterization by X-Ray Spectrometry, Portland Cement Association, 1982, 1–31.
- [56] J. Parus, J. Kierzek, B. Malozewska-Bucko, Determination of the carbon content in coal and ash by XRF, X-RAY SPECTROMETRY, 29, 2000, 192–195.
- [57] ThyssenKrupp Europe AG, Machbarkeit einer PGNA Kohleanalysators für Einblaskohlen am Hochofen, Bericht, Technische Bibliothek, 2006.
- [58] J. Wess, Kontrollierte Neutronenaktivierung: Bestimmung der Aschegehalte und Heizwerte von Kohlen direkt auf dem Förderband, Duisburg, 2011.
- [59] J. J. Leary, D. A. Skoog, Instrumentelle Analytik: Grundlagen, Geräte, Anwendung, 4. Auflage, Springer - Verlag, Berlin Heidelberg, 1996.
- [60] M. Otto, Analytische Chemie, 3. vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.
- [61] P. Brouwer, Grundlagen der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), 2. Auflage, Almelo, 2006.
- [62] Thermische Analyse (TA): DIN 51006, Thermogravimetrie (TG) - Grundlagen, Beuth, Berlin, 2005.
- [63] R. Riesen, Schnelle thermogravimetrische Kohleanalyse, UserCom, 2, 2001, 18–20.
- [64] M. Ottaway, Use of thermogravimetry for proximate analysis of coals and cokes, Fuel 39, Vo. 61, 1982, 713–716.
- [65] K. Peters, W. Cremer, Untersuchungen über Oxidationsvorgänge an festen Brennstoffen, Angewandte Chemie, 29, 1934, 529–536.
- [66] H. Wang, B. Z. Dlugogorski, E. M. Kennedy, Coal oxidation by low temperature: oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modeling, Prog Energy Combust Sci., 29, 2003, 487–513.
- [67] V. Slovák, B. Taraba, Effect of experimental conditions on parameters derived from TG-DSC measurements of low-temperature oxidation of coal, Therm. Anal. Calorim, 101, 2010, 641–646.
- [68] M. Mirzaeian, P. J. Hall, Thermodynamical Studies of Irreversible Sorption of CO₂ by Wyodak Coal, Iran. J. Chem. Chem. Eng., Vol. 27, No.2, 2008, 59–68.
- [69] F. Fanjul, M. Granda, R. Santamaria, J. Bermejo, R. Menendez, Assessment of the oxidative stabilisation of carbonaceous mesophase by thermal analysis techniques, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 58-59, 2001, 911–926.
- [70] T. Takanohashi, Y. Terao, M. Iino, Y. Yun, E. M. Suuberg, Irreversible Structural Changes in Coals during Heating, Energy & Fuels, 13, 1999, 509–512.
- [71] P. Garcia, P.J Hall, F. Mondragon, The use of differential scanning Calorimetry, Thermochemical Acta, 336, 1999, 41–46.
- [72] R. Grieken, A. Markowicz, Handbook of X-ray Spectrometry, CRC, Bd. 29, 2002.
- [73] E.P. Bertin, Introduction to X-ray spectrometry analysis, Plenum Press, New York, 1978.
- [74] R. Jenkins, R. Gould, D. Gedcke, Quantitative X-ray spectrometry, CRC, Bd. 20, 1995.
-

- [75] R. Tertian, F. Claisse, Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis, John Wiley & Sons, New York, 1982.
- [76] G. Lachance, F. Claisse, Quantitative X-ray fluorescence analysis: theory and application, Wiley Toronto (ON, Canada), 1994.
- [77] Y. Gohshi, O. Hirao, I. Susuki, Chemical state analysis of sulfur, chromium and tin by high-resolution X-ray spectrometry, Adv. X-ray Anal., 18, 1974, 406-414.
- [78] Y. Gohshi, A. Ohtsuka, The application of chemical effects in high resolution X-ray spectrometry, Spectrochemical Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 28, 1973, 179-188.
- [79] R. O. Müller, Spektrochemische Analyse mit Röntgenfluoreszenz: Theorie und Industrielle Anwendung, Wiley Online Library, München, Bd. 86, 1968.
- [80] E. L. Gunn, Practical Methods of Solving Absorption and Enhancement Problems in X-Ray Emission Spectrography, Developments in Applied Spectroscopy, 3, 1964, 69-96.
- [81] Thermo Electron Corporation (Ed.), ARL ADVANT'X Reihe: Benutzerhandbuch, AA83486, 2004.
- [82] Epsilon 3 Software, PANalytical B.V., Almelo, Niederland, 2011.
- [83] ThyssenKrupp Steel Europe AG, Direktionsbereich Forschung und Entwicklung, Chemie, Analysenbericht, 11.2011.
- [84] ThyssenKrupp Steel Europe AG, Simultane Bestimmung von Al, Ba, Ca, Co, Cu, Cr, Fe, K, Mg, Mo, Mn, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, Ti, V, Zn und Zr in Petrol-Koksen mittels ICP-OES, Arbeitsanweisung, 03.2006.
- [85] M. Beckmann, M. Pohl, S. Ncube, K. Gebauer, Charakterisierung von Ersatzbrennstoffen: Die Bestimmung der brennstofftechnischen Eigenschaften von Brennstoffen ist von grundlegender Bedeutung für die Planung und Bilanzierung von Anlagen, 2. Auflage, Rhombos Verlag, 2008.
- [86] B. F. Haanel, Calorific Measurement (B.T.U.s), SPILL-SORB, o.A., 26-30.
- [87] W. Boie, Vom Brennstoff zum Rauchgas, o.A., B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1957.
- [88] L. Thorne, G. McCormick, B. Downing, B. Price, Some aspects of the analysis of coal by X-ray fluorescence spectroscopy, Fuel 39, Vol. 62, 1983, 1053-1057.
- [89] K. Weber, Eine vereinfachte Formulierung des Korngrößeneinflusses, X-RAY SPECTROMETRY, Vol. 5, 1976, 7-12.
- [90] Fluxana GmbH & Co. KG (Ed.), Analysenbericht, Bedburg - Hau, 2012.
- [91] ThyssenKrupp Steel Europe AG, Direktionsbereich Forschung und Entwicklung, Chemie, Analysenbericht, 02.2012.
- [92] ThyssenKrupp Steel Europe AG, Validierung von Prüfverfahren, Arbeitsanweisung, 11.2009.
- [93] J. Wellnitz, M. Gluschke, Leitlinie zur Methodenvalidierung, Berlin, 2005.

- [94] ThyssenKrupp Steel Europe AG, Kalibrationsgrundlagen, Arbeitsanweisung, 11.2002.
- [95] W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert, Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie, Zweite, vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [96] Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung: DIN 32645; Beuth, Berlin, 2008.
- [97] L. Papula, Mathematische Formelsammlung: Für Ingenieure und Naturwissenschaftler, 8. Auflage, Friedrich Vieweg & Sohn Verlag / GWV Fachverlag GmbH, Wiesbaden, 2003.
- [98] J. Wess, Gehalte sind nicht alles im RFA-Leben, 20. Anwendertreffen Röntgenfluoreszenz und Funkenemissionsspektrometrie, Steinfurt, März 2013.
- [99] ThyssenKrupp Steel Europe AG, Analysen-Attest, Direktionsbereich Roheisen, Rohstoffqualität, 11.2011.
- [100] G. Widmann, R. Riesen, Thermoanalyse. Anwendung, Begriffe, Methoden, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1987.
- [101] K.H. van Heek, H. Jüntgen, W. Peters, Kinetik nicht isotherm ablaufender Reaktionen am Beispiel thermischer Zersetzungsreaktionen, Bergbau-Forschung GmbH, Forschungsinstitut des Steinkohlenbergbauvereins, Bd. 71, Nr. 1, 1967, 113–121.
- [102] H. Lindner, Physik für Ingenieure, 16. verbesserte Auflage, Fachbuch Verlag im Carl Hanser Verlag, München, 2001.
- [103] C. Fröhling, Einblasen von Heißreduktionsgas und Reststoffen in den Hochofen - Einfluss auf den Koks- und Energieverbrauch, Dissertation, Aachen, 2005.
- [104] Thermische Analyse (TA): DIN 51007, Differenzthermoanalyse (DTA), Grundlagen, Beuth, Berlin, 1997.
- [105] Thermische Analyse (TA): DIN 51005, Begriffe, Beuth, Berlin, 2005.
- [106] NETZSCH-Proteus Software, Thermal Analysis Systems Controllers (TASC), NETZSCH Gerätebau GmbH, Selb, 2010.
- [107] Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC): EN ISO 11357-1, Teil 1: Allgemeine Grundlagen, Beuth, Berlin, 1997.
- [108] Mettler Toledo Thermoanalysen (Ed.), Usercom: Information für Anwender, 2001.
- [109] R. Naumann, B. Ullrich, Differenz-Thermoanalyse (DTA), Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DSC) sowie Thermogravimetrie (TG) und ihre Anwendungen in der Keramik, Handbuch der Keramik, B1, Folge 272, Schmidt GmbH, Freiburg, 1991.
- [110] NETZSCH Gerätebau GmbH (Ed.), NETZSCH TA-QMS Kopplung, Begleitheft, Selb, 2000.
- [111] ThyssenKrupp Steel Europe AG, Thermodynamische Untersuchungen TA-MS mit Skimmerkopplungssystem, Arbeitsanweisung, 12.2009.
- [112] Schulze, Differentialthermoanalyse, 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1972.

- [113] W. W. Wendlandt, Thermal Methods of Analysis, 2. Auflage, John Wiley & Sons, New York, 1974.
- [114] M. Patschger, Thermische Analyse, Grundlagen und Praktikumsanleitung, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Jena, o.A.
- [115] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, Methoden der Thermischen Analyse, o.A., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989.
- [116] K. Heide, Dynamische Analysenmethoden, 1. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1979.
- [117] K.H. van Heek, H.-J. Mühlen, Heterogene Reaktion bei der Verbrennung von Kohle, Brennstoff-Wärme-Kraft, Vol. 37, 1985, 20–28.
- [118] D. Stalherm, Pyrolyse und Verbrennung einzelner Kohlekörner bei hohen Aufheizraten, Dissertation, Aachen, 1973.
- [119] Stalherm, D. Jüntgen, H. Peters W., Zündmechanismus und Abbrand von Kohlekörnern, Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie, Bd. 27, 1974, 64–70.

12 Anhang

12.1 XRD - Untersuchung einer Asche von Einblaskohle

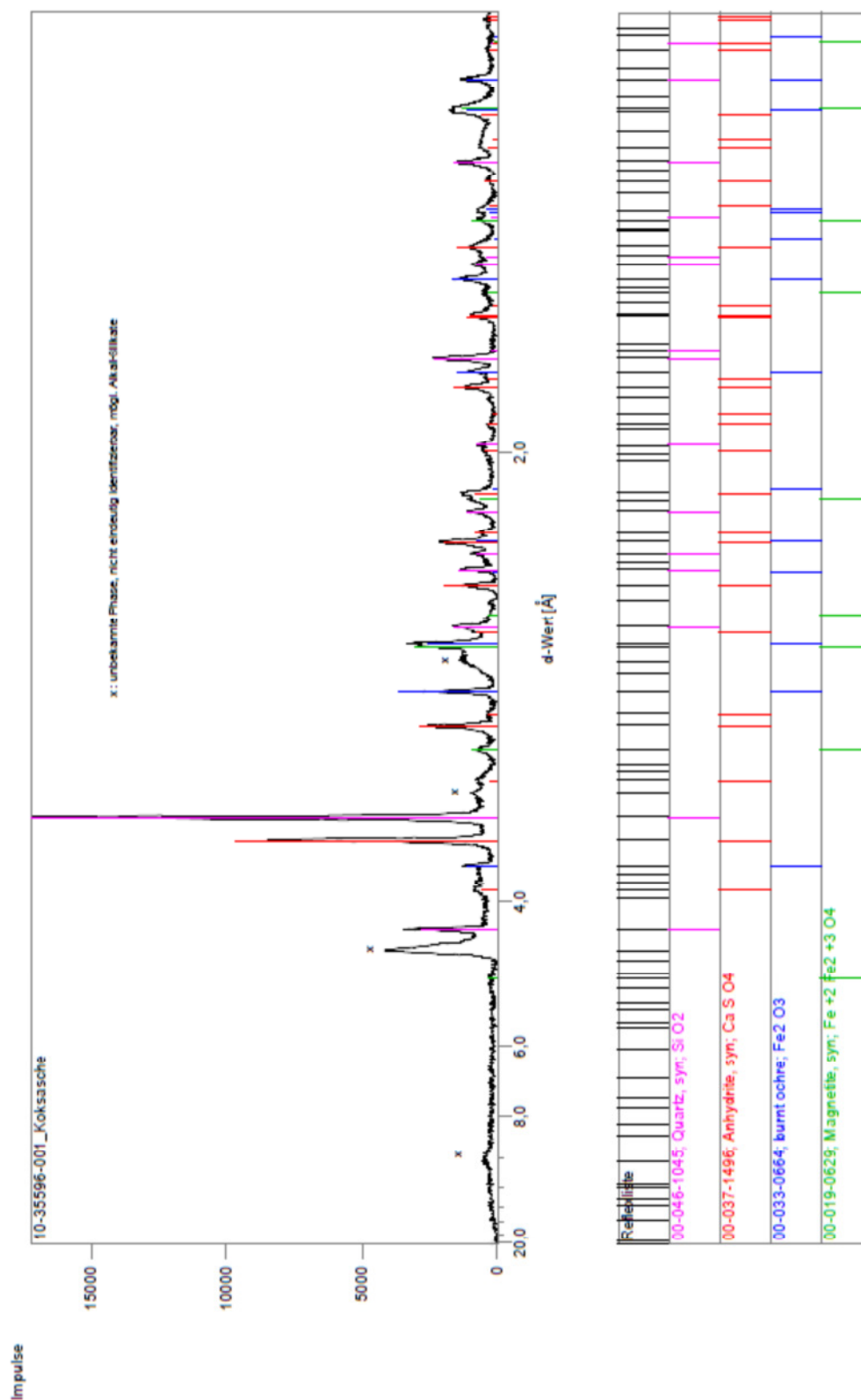


Abb. 12-1: XRD - Messung einer Einblaskohle-Asche

12.2 Analysenergebnisse für N_{wf} und H_{wf}

Analysenergebnisse für N_{wf} und H_{wf} von 2008 – 2011 der routinemäßigen Kohleanalytik (siehe Kapitel 2).

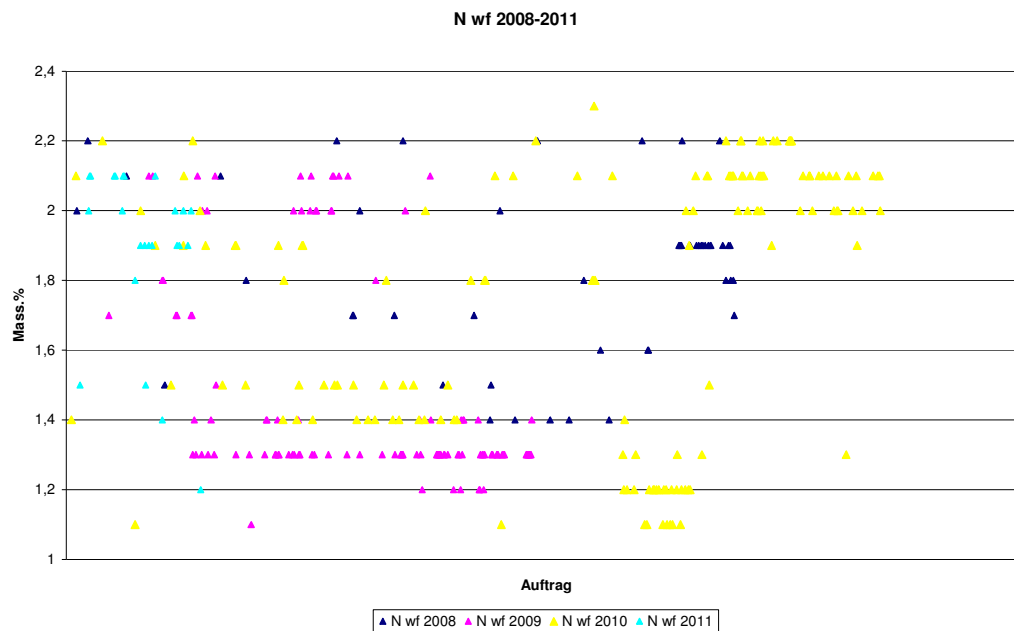


Abb. 12-2: *Analysenergebnisse für N_{wf}*

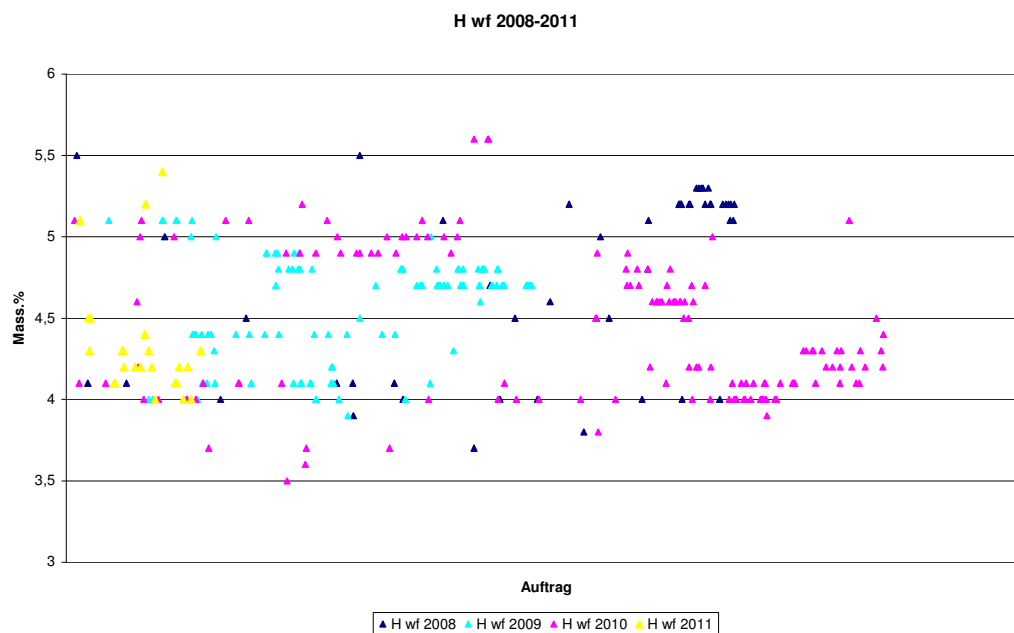


Abb. 12-3: *Analysenergebnisse für H_{wf}*

12.3 Siebanalyse

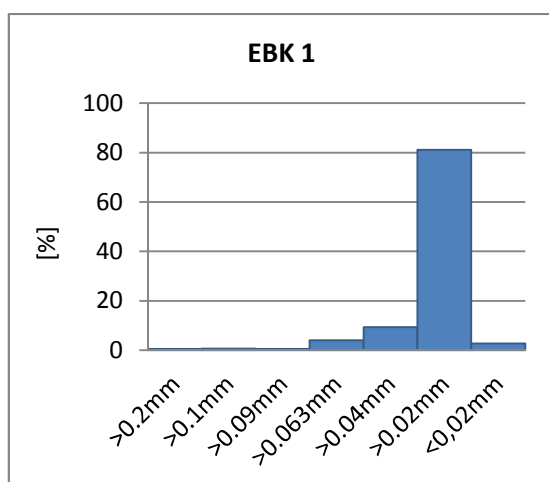


Abb. 12-4: Siebanalyse EBK 1

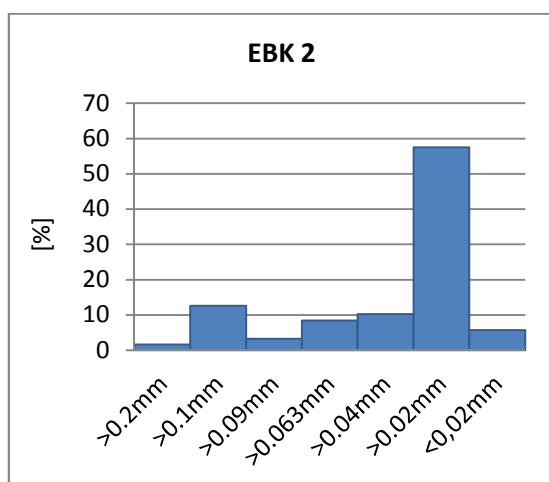


Abb. 12-5: Siebanalyse EBK 2

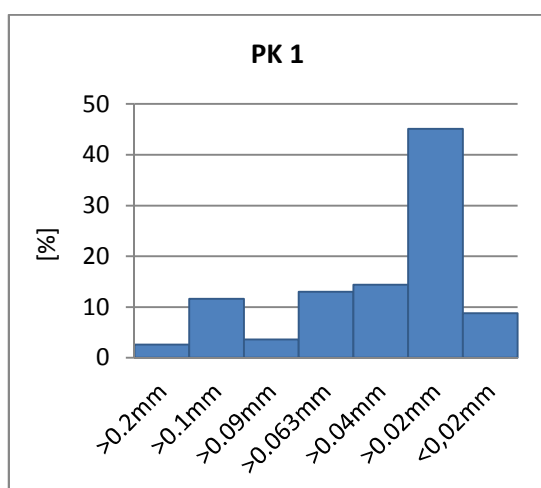


Abb. 12-6: Siebanalyse PK 1

12.4 Elementgehalte ausgewählter Elemente der Aschebildner und des Schwefels in Abhängigkeit des Kornbandes

Tab. 12-1: *Elementgehalte [Mass%] in Abhängigkeit des Kornbandes*

	Kornband [mm]	Al [Mass%]	Ca [Mass%]	Fe [Mass%]	Si [Mass%]	S [Mass%]
EBK 1	<0.02	0.755 ± 0.012	0.877 ± 0.05	0.605 ± 0.02	1.058 ± 0.018	0.328 ± 0.005
	>0.02	0.752 ± 0.013	0.831 ± 0.033	0.572s ± 0.015	1.045 ± 0.019	0.322 ± 0.006
	>0.04	0.733 ± 0.004	0.777 ± 0.009	0.568 ± 0.024	1.022 ± 0.009	0.317 ± 0.005
	>0.063	0.727 ± 0.002	0.772 ± 0.009	0.545 ± 0.018	1.017 ± 0.009	0.309 ± 0.001
	>0.09	0.725 ± 0.016	0.759 ± 0.021	0.520 ± 0.018	1.004 ± 0.022	0.308 ± 0.002
	>0.1	0.703 ± 0.014	0.730 ± 0.022	0.494 ± 0.025	0.973 ± 0.023	0.305 ± 0.002
	>0.2	0.688 ± 0.011	0.655 ± 0.053	0.475 ± 0.013	0.963 ± 0.007	0.291 ± 0.01
EBK 2	<0.02	1.186 ± 0.02	0.112 ± 0.001	0.704 ± 0.044	1.969 ± 0.041	0.691 ± 0.012
	>0.02	1.152 ± 0.017	0.111 ± 0.005	0.634 ± 0.011	1.932 ± 0.044	0.690 ± 0.018
	>0.04	1.151 ± 0.045	0.110 ± 0.006	0.623 ± 0.005	1.888 ± 0.007	0.669 ± 0.022
	>0.063	1.122 ± 0.035	0.101 ± 0.001	0.613 ± 0.003	1.844 ± 0.055	0.655 ± 0.018
	>0.09	1.064 ± 0.04	0.100 ± 0.001	0.616 ± 0.004	1.751 ± 0.002	0.625 ± 0.001
	>0.1	1.058 ± 0.077	0.099 ± 0.001	0.610 ± 0.005	1.748 ± 0.018	0.624 ± 0.042
	>0.2	0.928 ± 0.092	0.098 ± 0.001	0.606 ± 0.003	1.528 ± 0.015	0.552 ± 0.051

	Kornband [mm]	Al [Mass%]	Ca [Mass%]	Fe [Mass%]	Si [Mass%]	S [Mass%]
PK 1	<0.02	0.048 ± 0.001	0.045 ± 0.001	0.043 ± 0.004	0.078 ± 0.002	4.194 ± 0.084
	>0.02	0.048 ± 0.001	0.043 ± 0	0.037 ± 0.003	0.076 ± 0.007	4.138 ± 0.026
	>0.04	0.046 ± 0.001	0.043 ± 0.001	0.034 ± 0.002	0.075 ± 0.007	4.028 ± 0.018
	>0.063	0.045 ± 0.001	0.042 ± 0.001	0.031 ± 0.001	0.064 ± 0.001	3.739 ± 0.047
	>0.09	0.044 ± 0.001	0.041 ± 0.001	0.031 ± 0.001	0.063 ± 0.003	3.691 ± 0.025
	>0.1	0.042 ± 0.002	0.040 ± 0.001	0.030 ± 0.003	0.062 ± 0.007	3.646 ± 0.022
	>0.2	0.042 ± 0.002	0.039 ± 0.001	0.029 ± 0.002	0.057 ± 0.007	3.281 ± 0.026

12.5 Mapping

EBK 2

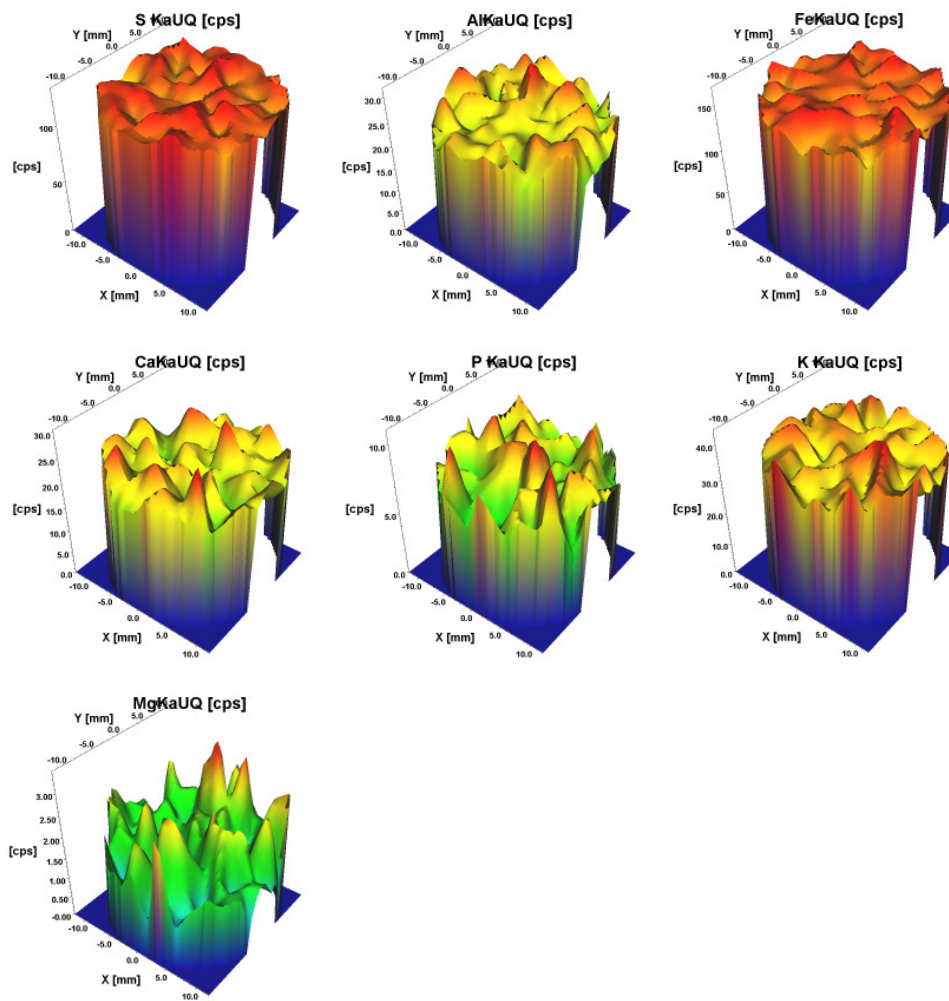


Abb. 12-7: Mapping der Einblaskohle EBK 2

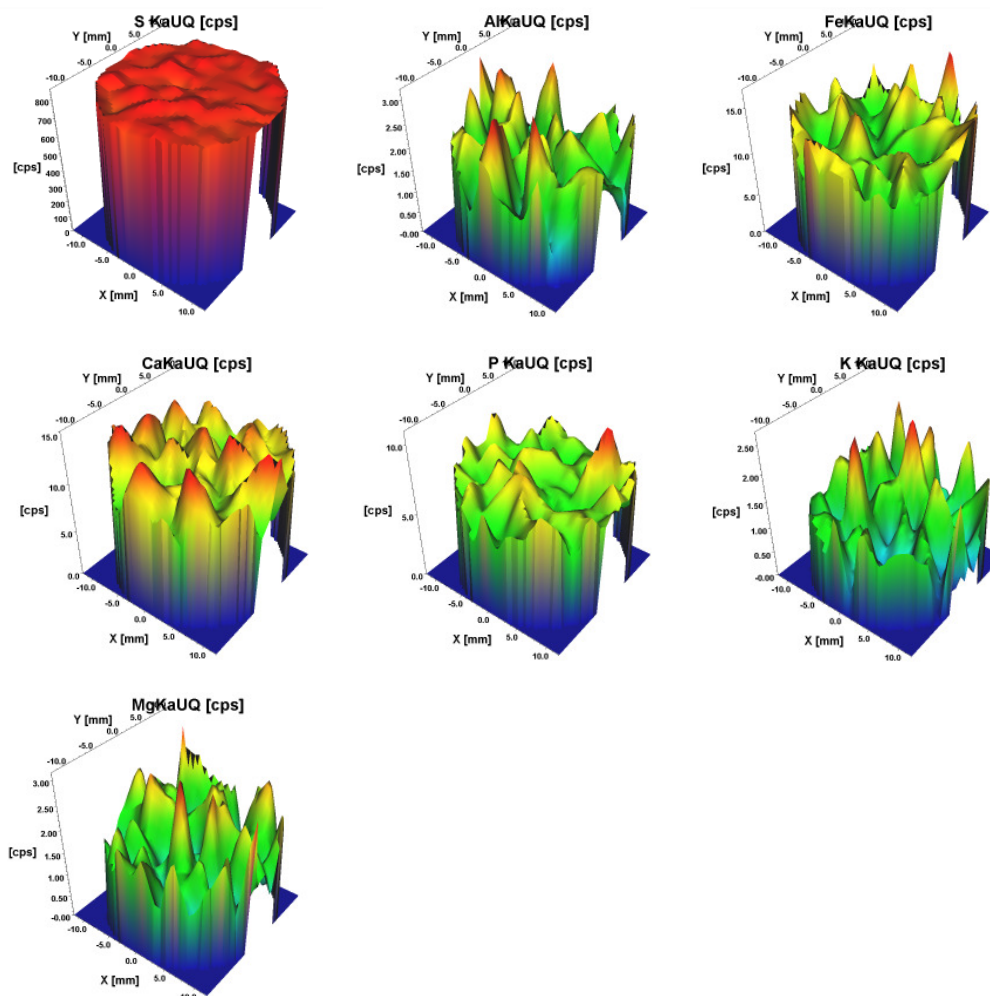
PK 1

Abb. 12-8: Mapping des Petrolkokes PK 1

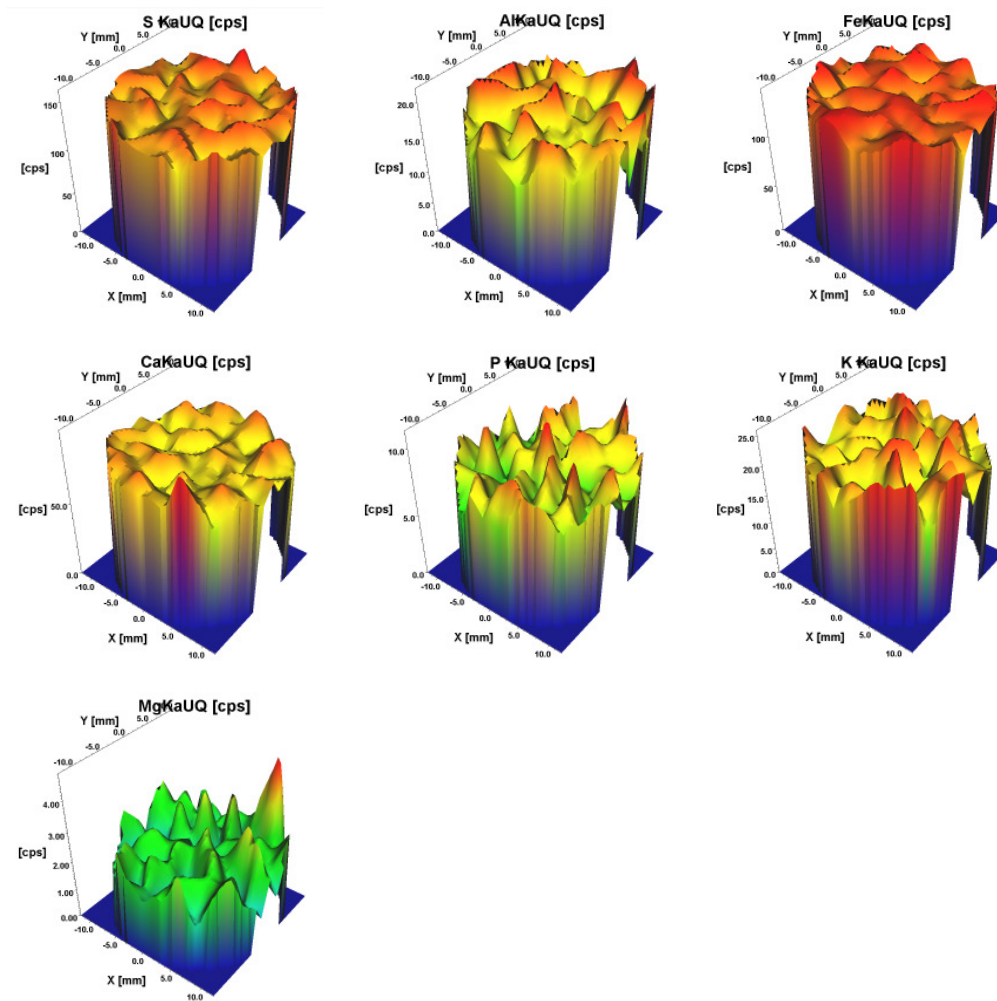
SKM 1

Abb. 12-9: Mapping der Staubkohlenmischung SKM 1

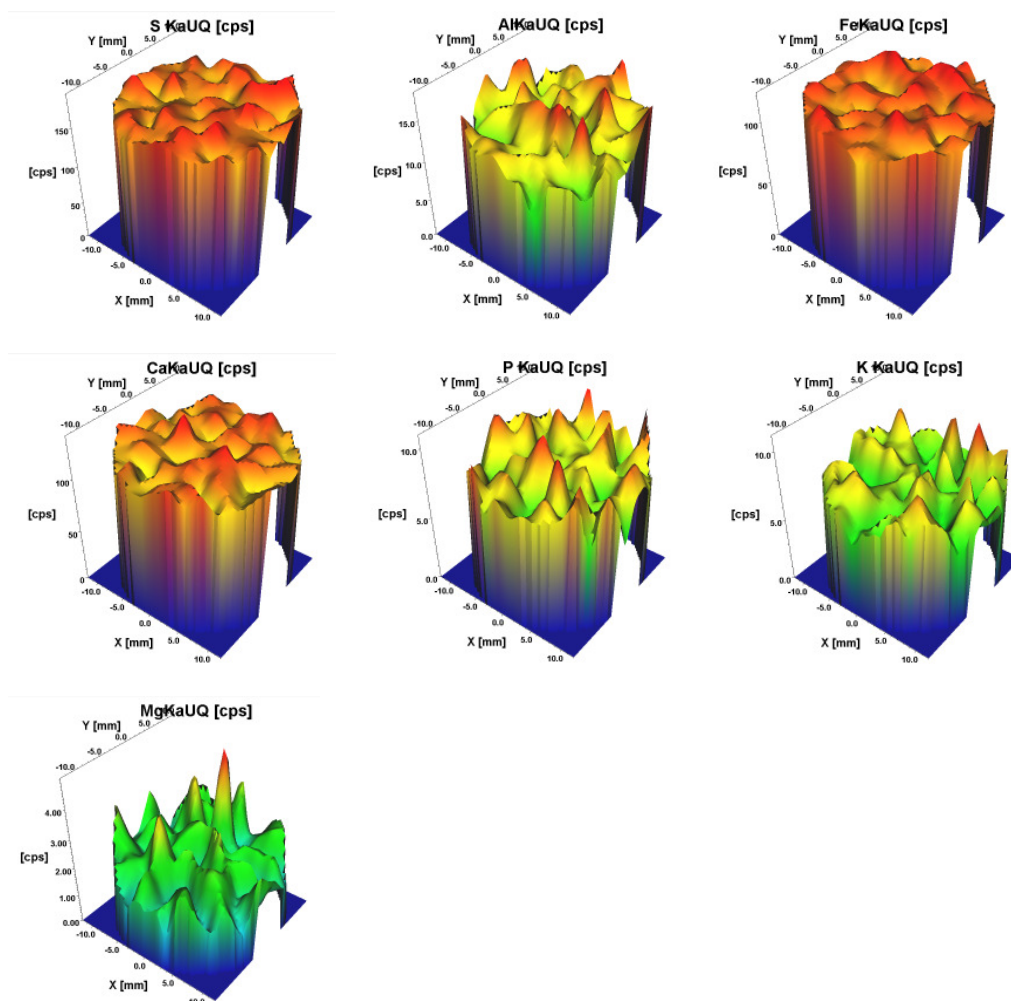
SKM 3

Abb. 12-10: Mapping der Staubkohlenmischung SKM 3

12.6 Elementzusammensetzung der aschebildenden Elemente und des Schwefelgehaltes

Tab. 12-2: Elementzusammensetzung der ausgewählten Kohleproben (ICP – OES)

Element	Kohleprobe					
	EBK 1	EBK 2	PK 1	SKM 1	SKM 2	SKM 3
Si [Mass%]	0.94 ± 0.0058	1.8 ± 0.0	0.087 ± 0.0035	0.76 ± 0.0006	1.18 ± 0.0125	1.24 ± 0.0
Al [Mass%]	0.72 ± 0.0	1.13 ± 0.0	0.038 ± 0.0	0.59 ± 0.0058	0.82 ± 0.0	0.84 ± 0.0
Ti [Mass%]	0.024 ± 0.0	0.052 ± 0.0	0.005 ± 0.0	0.02 ± 0.0	0.033 ± 0.0006	0.035 ± 0.0
Fe [Mass%]	0.48 ± 0.0058	0.58 ± 0.0	0.041 ± 0.0006	0.39 ± 0.0	0.48 ± 0.0	0.48 ± 0.0
Ca [Mass%]	0.73 ± 0.0	0.13 ± 0.0058	0.043 ± 0.0032	0.61 ± 0.0	0.43 ± 0.0	0.4 ± 0.0
Mg [Mass%]	0.252 ± 0.0015	0.101 ± 0.001	0.006 ± 0.0006	0.209 ± 0.0012	0.172 ± 0.0006	0.162 ± 0.001
Na [Mass%]	0.022 ± 0.0006	0.075 ± 0.0006	0.012 ± 0.0003	0.02 ± 0.0006	0.041 ± 0.0006	0.044 ± 0.0012
K [Mass%]	0.051 ± 0.0006	0.23 ± 0.0	0.004 ± 0.0002	0.43 ± 0.0015	0.119 ± 0.001	0.121 ± 0.0023
S* [Mass%]	0.26 ± 0.0018	0.77 ± 0.0058	4.45 ± 0.0027	1.12 ± 0.004	0.9 ± 0.0025	0.52 ± 0.0043
P [Mass%]	0.029 ± 0.0006	0.011 ± 0.0	0.001 ± 0.0001	0.016 ± 0.0	0.014 ± 0.0	0.014 ± 0.0

* Analysenergebnis ermittelt durch Verbrennung (siehe Kapitel 2.4)

12.7 RFA – Analysenergebnisse im Vergleich zu der TKSE

12.7.1 Berechnung der Ergebnisse mit dem Gesamtwassergehalt

Alle Angaben beziehen sich auf den Bezugszustand *wasserfrei*.

Tab. 12-3: *Genauigkeit der Ergebnisse für EBK 1 unter Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes*

Parameter	TKSE		wd RFA		ed RFA	
	\bar{x}	max. STABW	\bar{x}	max. STABW	\bar{x}	max. STABW
	[Mass%]		[Mass%]		[Mass%]	
C _{wf}	82.44	0.033	82.44	0.317	81.74	0.142
H _{wf}	4.11	0.012	4.12	0.317	4.09	0.142
N _{wf}	1.95	0.033	2.04	0.002	2.04	0.002
O _{wf}	4.34	0.346	4.02	0.721	4.47	0.431
Asche _{wf}	6.90	0.266	6.46	0.082	6.56	0.142
S _{wf}	0.26	0.002	0.34	0.002	0.35	0.004

Tab. 12-4: *Genauigkeit der Ergebnisse für EBK 1 unter Berücksichtigung der Analysenfeuchte*

Parameter	TKSE		wd RFA		ed RFA	
	\bar{x}	max. STABW	\bar{x}	max. STABW	\bar{x}	max. STABW
	[Mass%]		[Mass%]		[Mass%]	
C _{wf}	82.44	0.033	82.25	0.117	82.16	0.197
H _{wf}	4.11	0.012	4.11	0.117	4.11	0.197
N _{wf}	1.95	0.033	1.99	0.000	1.99	0.001
O _{wf}	3.96	0.346	3.90	0.314	3.90	0.348
Asche _{wf}	6.90	0.266	6.31	0.077	6.39	0.136
S _{wf}	0.26	0.002	0.33	0.002	0.34	0.004

Tab. 12-5: Genauigkeit der Ergebnisse für SKM 2 unter Berücksichtigung des Gesamtwas-sergehaltes

Parameter	TKSE		wd RFA		ed RFA	
	\bar{x}	max. STABW	\bar{x}	max. STABW	\bar{x}	max. STABW
	[Mass%]		[Mass%]		[Mass%]	
C _{wf}	82.97	0.443	82.31	0.549	81.82	0.094
H _{wf}	4.06	0.048	4.12	0.549	4.09	0.094
N _{wf}	1.76	0.041	1.88	0.009	1.89	0.000
O _{wf}	3.44	0.627	4.04	1.177	4.29	0.282
Asche _{wf}	6.61	0.082	6.53	0.061	6.65	0.085
S _{wf}	0.90	0.012	0.82	0.006	0.89	0.009

Tab. 12-6: Genauigkeit der Ergebnisse für SKM 2 unter Berücksichtigung der Analysen-feuchte

Parameter	TKSE		wd RFA		ed RFA	
	\bar{x}	max. STABW	\bar{x}	max. STABW	\bar{x}	max. STABW
	[Mass%]		[Mass%]		[Mass%]	
C _{wf}	82.97	0.443	83.17	0.285	83.01	0.294
H _{wf}	4.06	0.048	4.16	0.285	4.15	0.294
N _{wf}	1.76	0.041	1.83	0.003	1.83	0.004
O _{wf}	3.44	0.627	2.71	0.637	2.71	0.674
Asche _{wf}	6.61	0.082	6.35	0.058	6.44	0.075
S _{wf}	0.90	0.012	0.80	0.004	0.86	0.008

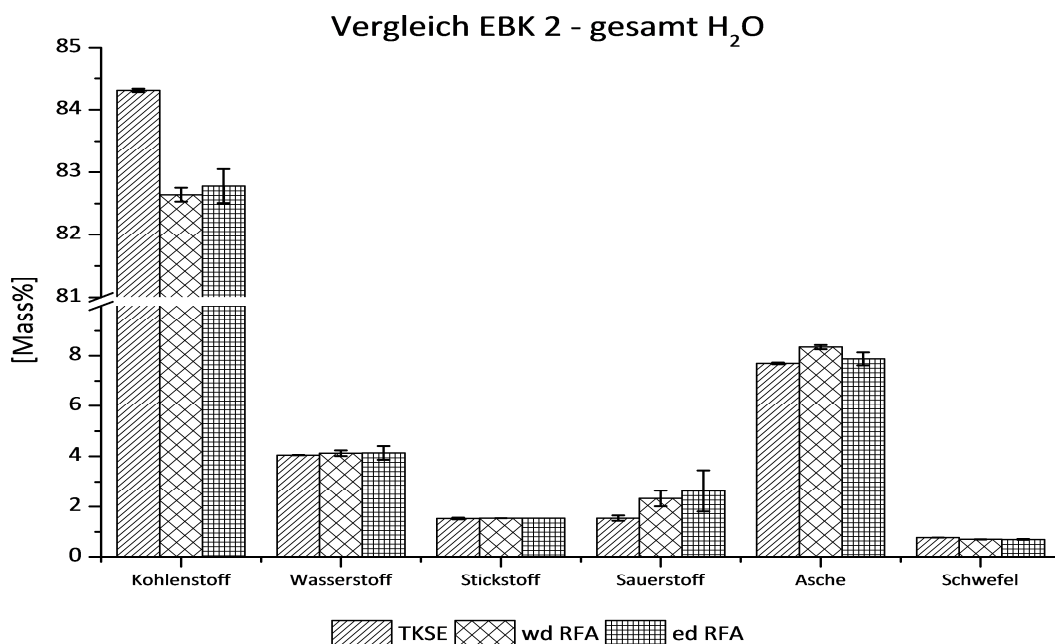


Abb. 12-11: Validierung der RFA - Methoden - Analyse von EBK 2 bezogen auf den Gesamtwassergehalt

Tab. 12-7: Genauigkeit der Ergebnisse für EBK 2, berechnet mit dem Gesamtwassergehalt

Parameter	TKSE		wd RFA		ed RFA	
	\bar{x}	max. STABW	\bar{x}	max. STABW	\bar{x}	max. STABW
	[Mass%]		[Mass%]		[Mass%]	
C _{wf}	84.31	0.027	82.64	0.111	82.78	0.272
H _{wf}	4.05	0.006	4.13	0.111	4.14	0.272
N _{wf}	1.53	0.034	1.54	0.001	1.54	0.000
O _{wf}	1.54	0.109	2.33	0.315	2.63	0.820
Asche _{wf}	7.70	0.038	8.35	0.085	7.88	0.257
S _{wf}	0.77	0.004	0.70	0.006	0.69	0.017

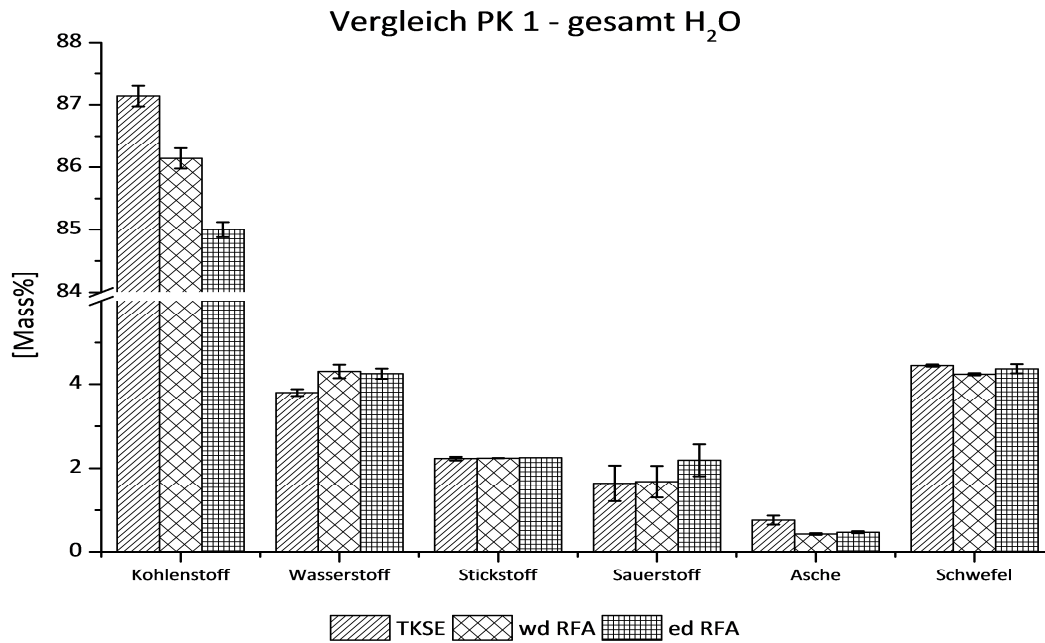


Abb. 12-12: Validierung der RFA – Methoden – Analyse von PK 1 bezogen auf den Gesamtwassergehalt

Tab. 12-8: Genauigkeit der Ergebnisse für PK 1, berechnet mit dem Gesamtwassergehalt

Parameter	TKSE		wd RFA		ed RFA	
	\bar{x}	max. STABW	\bar{x}	max. STABW	\bar{x}	max. STABW
	[Mass%]		[Mass%]		[Mass%]	
C _{wf}	87.14	0.165	86.14	0.163	85.00	0.122
H _{wf}	3.80	0.081	4.31	0.163	4.25	0.122
N _{wf}	2.23	0.045	2.24	0.002	2.25	0.000
O _{wf}	1.64	0.425	1.68	0.377	2.19	0.378
Asche _{wf}	0.76	0.107	0.43	0.020	0.47	0.022
S _{wf}	4.45	0.025	4.24	0.028	4.37	0.112

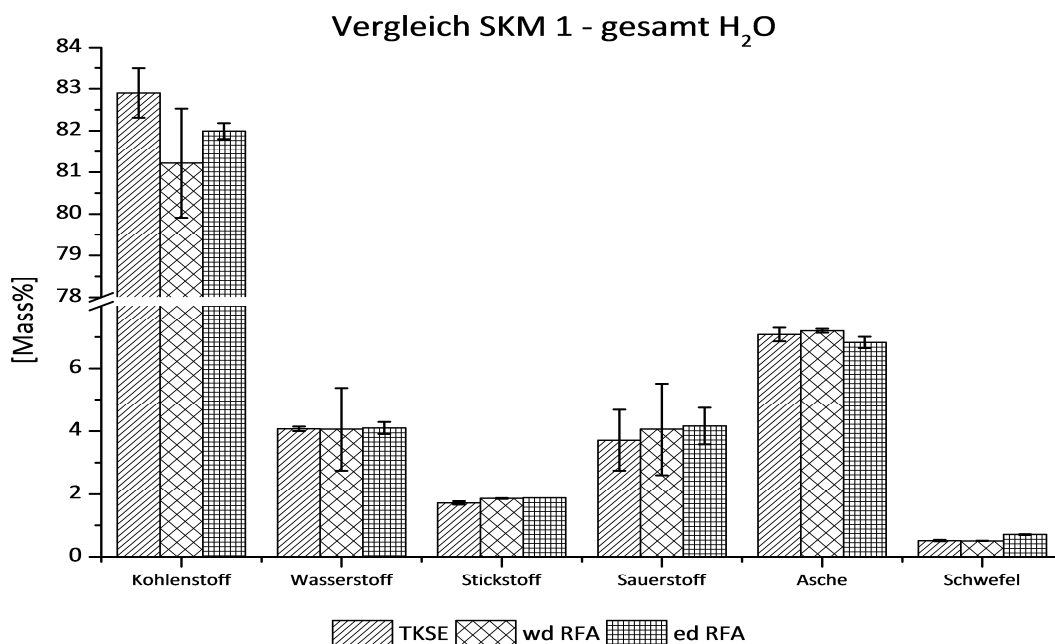


Abb. 12-13: Validierung der RFA - Methoden - Analyse von SKM 1 bezogen auf den Gesamtwassergehalt

Tab. 12-9: Genauigkeit der Ergebnisse für SKM 1, berechnet mit dem Gesamtwassergehalt

Parameter	TKSE		wd RFA		ed RFA	
	\bar{x}	max. STABW	\bar{x}	max. STABW	\bar{x}	max. STABW
	[Mass%]		[Mass%]		[Mass%]	
C _{wf}	82.90	0.591	81.22	1.311	81.99	0.190
H _{wf}	4.07	0.073	4.06	1.311	4.10	0.190
N _{wf}	1.72	0.054	1.86	0.013	1.88	0.000
O _{wf}	3.71	0.965	4.06	1.451	4.16	0.576
Asche _{wf}	7.08	0.218	7.20	0.067	6.83	0.180
S _{wf}	0.52	0.027	0.51	0.005	0.71	0.016

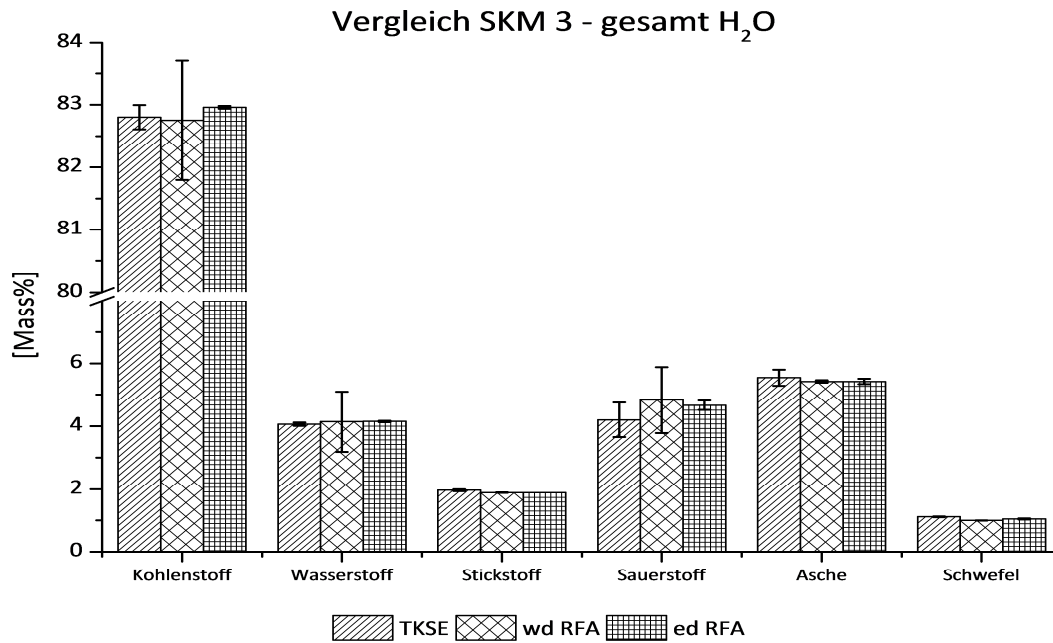


Abb. 12-14: Validierung der RFA – Methoden – Analyse von SKM 3 bezogen auf den Gesamtwassergehalt

Tab. 12-10: Genauigkeit der Ergebnisse für SKM 3, berechnet mit dem Gesamtwassergehalt

Parameter	TKSE		wd RFA		ed RFA	
	\bar{x}	max. STABW	\bar{x}	max. STABW	\bar{x}	max. STABW
	[Mass%]		[Mass%]		[Mass%]	
C _{wf}	82.80	0.194	82.75	0.953	82.96	0.023
H _{wf}	4.06	0.052	4.14	0.953	4.15	0.023
N _{wf}	1.97	0.031	1.89	0.009	1.89	0.000
O _{wf}	4.53	0.548	4.83	1.050	4.66	0.148
Asche _{wf}	5.54	0.257	5.42	0.041	5.42	0.085
S _{wf}	1.12	0.013	1.00	0.007	1.05	0.016

12.7.2 Berechnung der Ergebnisse mit der Analysenfeuchte

Alle Angaben beziehen sich auf den Bezugszustand *wasserfrei*.

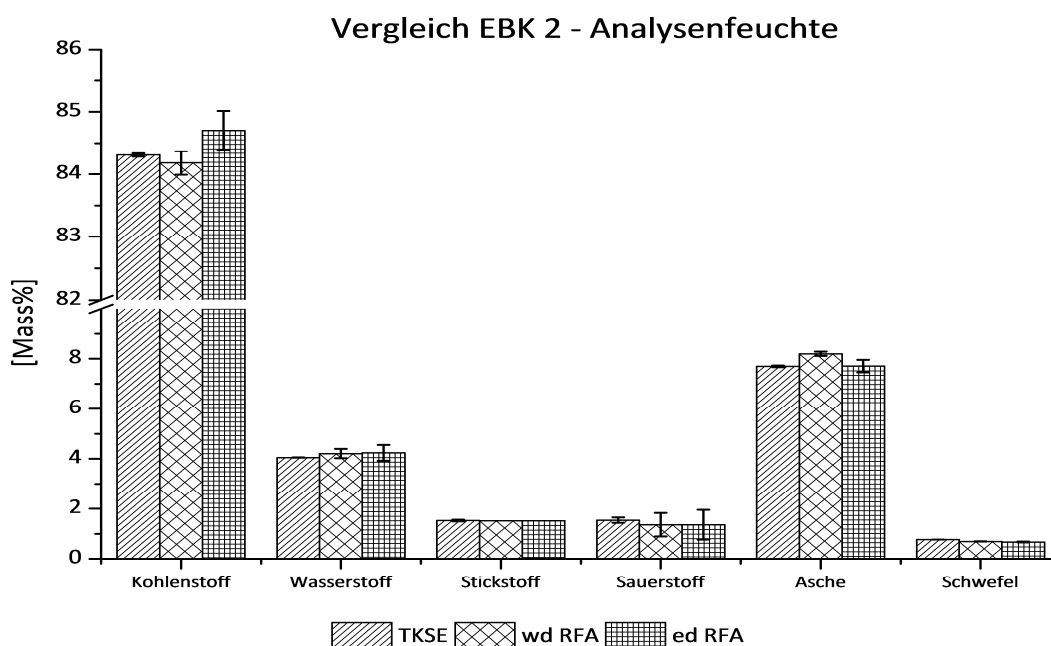


Abb. 12-15: Validierung der RFA – Methoden – Analyse von EBK 2 bezogen auf die Analysenfeuchte

Tab. 12-11: Genauigkeit der Ergebnisse für EBK 2, berechnet mit der Analysenfeuchte

Parameter	TKSE		wd RFA		ed RFA	
	\bar{x}	max. STABW	\bar{x}	max. STABW	\bar{x}	max. STABW
	[Mass%]		[Mass%]		[Mass%]	
C_{wf}	84.31	0.027	84.18	0.189	84.70	0.314
H_{wf}	4.05	0.006	4.21	0.189	4.24	0.314
N_{wf}	1.53	0.034	1.51	0.000	1.51	0.000
O_{wf}	1.54	0.109	1.36	0.469	1.36	0.595
$Asche_{wf}$	7.70	0.038	8.20	0.085	7.71	0.247
S_{wf}	0.77	0.004	0.69	0.006	0.67	0.017

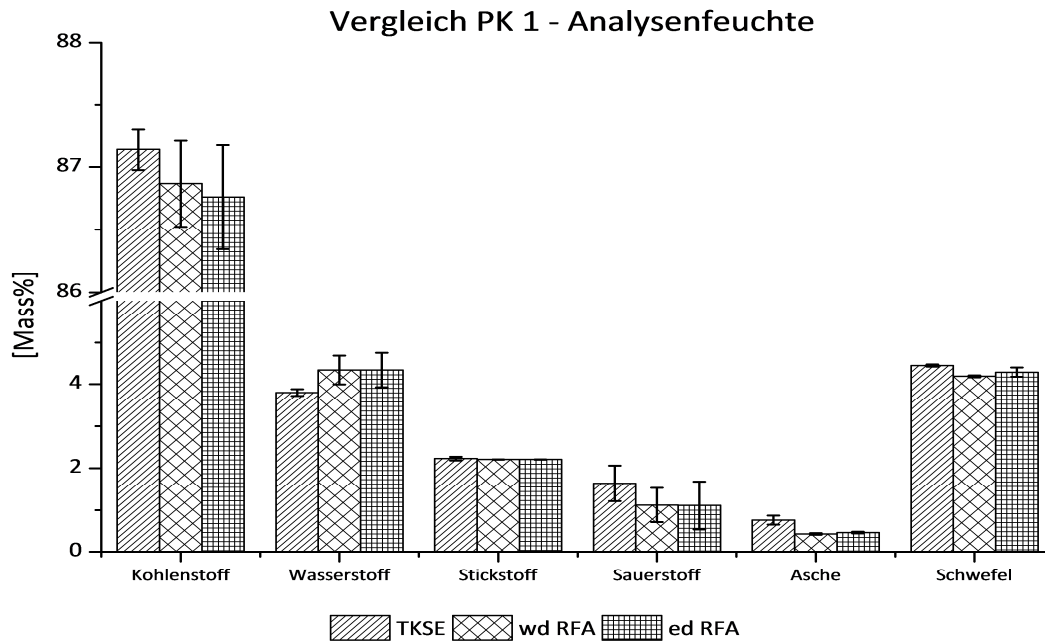


Abb. 12-16: Validierung der RFA – Methoden – Analyse von PK 1 bezogen auf die Analysenfeuchte

Tab. 12-12: Genauigkeit der Ergebnisse für PK 1, berechnet mit der Analysenfeuchte

Parameter	TKSE		wd RFA		ed RFA	
	\bar{x}	max. STABW	\bar{x}	max. STABW	\bar{x}	max. STABW
	[Mass%]		[Mass%]		[Mass%]	
C _{wf}	87.14	0.165	86.87	0.347	86.76	0.415
H _{wf}	3.80	0.081	4.34	0.347	4.34	0.415
N _{wf}	2.23	0.045	2.21	0.003	2.21	0.003
O _{wf}	1.64	0.425	1.12	0.411	1.11	0.572
Asche _{wf}	0.76	0.107	0.43	0.020	0.46	0.022
S _{wf}	4.45	0.025	4.19	0.024	4.29	0.110

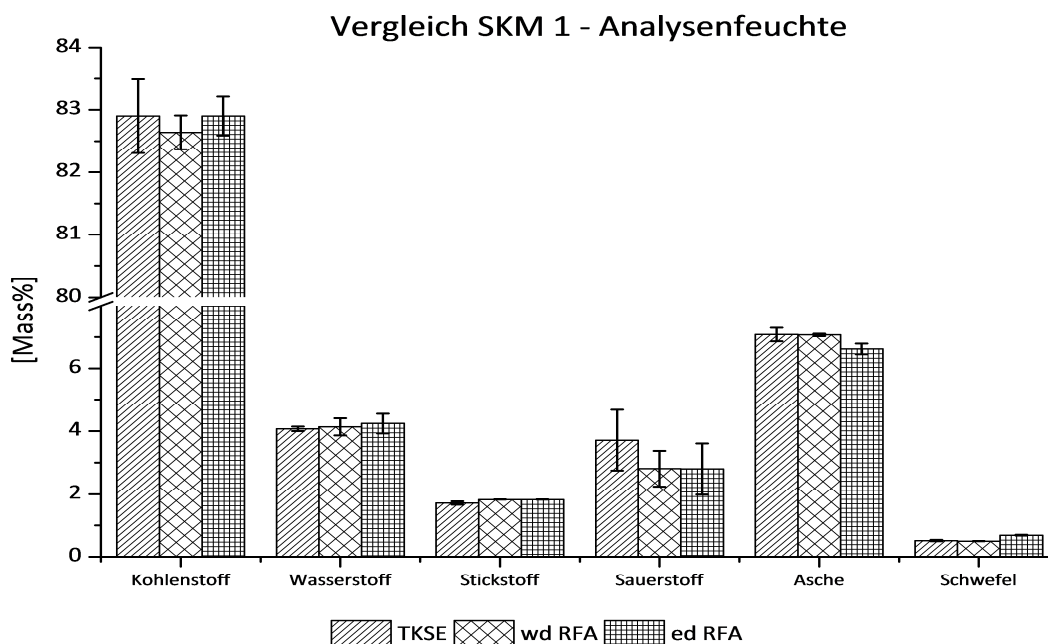


Abb. 12-17: Validierung der RFA – Methoden – Analyse von SMK 1 bezogen auf die Analysenfeuchte

Tab. 12-13: Genauigkeit der Ergebnisse für SMK 1, berechnet mit der Analysenfeuchte

Parameter	TKSE		wd RFA		ed RFA	
	\bar{x}	max. STABW	\bar{x}	max. STABW	\bar{x}	max. STABW
	[Mass%]		[Mass%]		[Mass%]	
C_{wf}	82.90	0.591	82.64	0.271	82.90	0.311
H_{wf}	4.07	0.073	4.13	0.271	4.24	0.311
N_{wf}	1.72	0.054	1.83	0.002	1.83	0.002
O_{wf}	3.44	0.965	2.81	0.586	2.80	0.810
$Asche_{wf}$	7.08	0.218	7.07	0.039	6.62	0.168
S_{wf}	0.52	0.027	0.50	0.003	0.69	0.015

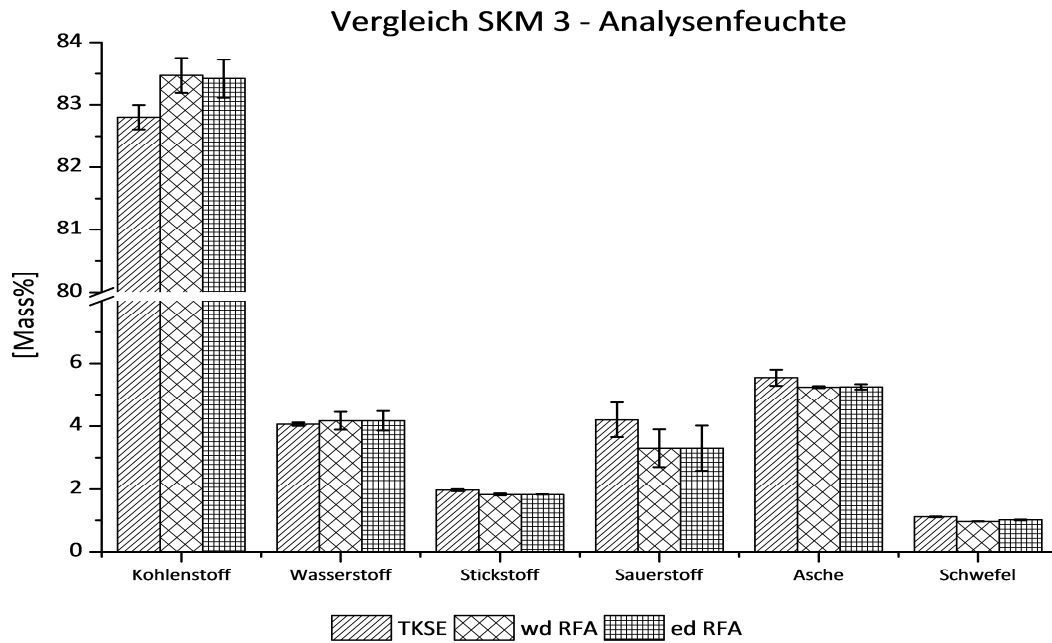


Abb. 12-18: Validierung der RFA – Methoden – Analyse von SMK 3 bezogen auf die Analysenfeuchte

Tab. 12-14: Genauigkeit der Ergebnisse für SMK 3, berechnet mit der Analysenfeuchte

Parameter	TKSE		wd RFA		ed RFA	
	\bar{x}	max. STABW	\bar{x}	max. STABW	\bar{x}	max. STABW
	[Mass%]		[Mass%]		[Mass%]	
C _{wf}	82.80	0.194	83.47	0.280	83.42	0.305
H _{wf}	4.06	0.052	4.17	0.280	4.17	0.305
N _{wf}	1.97	0.031	1.83	0.003	1.83	0.003
O _{wf}	4.20	0.548	3.30	0.600	3.30	0.713
Asche _{wf}	5.54	0.257	5.24	0.032	5.25	0.085
S _{wf}	1.12	0.013	0.97	0.005	1.02	0.015

12.7.3 Heizwerte

Tab. 12-15: Berechnung des Heizwertes unter Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes und der Analysenfeuchte für EBK 2

	H _u unter Berücksichtigung H ₂ O _{ges.}		H _u unter Berücksichtigung AF	
	\bar{x}	STABW	\bar{x}	STABW
	[kJ/kg]		[kJ/kg]	
TKSE			32421 *	58
wd RFA	32492	49	33244	49
ed RFA	32505	103	33450	131

* Berechnet aus dem Brennwert (siehe Kapitel 2.7)

Tab. 12-16: Berechnung des Heizwertes unter Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes und der Analysenfeuchte für PK 1

	H _u unter Berücksichtigung H ₂ O _{ges.}		H _u unter Berücksichtigung AF	
	\bar{x}	STABW	\bar{x}	STABW
	[kJ/kg]		[kJ/kg]	
TKSE			34207 *	25
wd RFA	34378	70	34748	165
ed RFA	33874	36	34718	180

* Berechnet aus dem Brennwert (siehe Kapitel 2.7)

Tab. 12-17: Berechnung des Heizwertes unter Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes und der Analysenfeuchte für SKM 1

	H _u unter Berücksichtigung H ₂ O _{ges.}		H _u unter Berücksichtigung AF	
	\bar{x}	STABW	\bar{x}	STABW
	[kJ/kg]		[kJ/kg]	
TKSE			31901 *	46
wd RFA	31724	537	32464	135
ed RFA	32014	70	32661	151

* Berechnet aus dem Brennwert (siehe Kapitel 2.7)

Tab. 12-18: Berechnung des Heizwertes unter Berücksichtigung des Gesamtwassergehaltes und der Analysenfeuchte für SKM 3

	H _u unter Berücksichtigung H ₂ O _{ges.}		H _u unter Berücksichtigung AF	
	\bar{x}	STABW	\bar{x}	STABW
	[kJ/kg]		[kJ/kg]	
TKSE			31916 *	46
wd RFA	32260	412	32780	137
ed RFA	32369	7	32765	146

* Berechnet aus dem Brennwert (siehe Kapitel 2.7)

12.8 Quantitative Bestimmung mittels STA

Die Ergebnisse wurden unter oxidativen Bedingungen und einer Heizrate von 10K/min ermittelt.

Tab. 12-19: Ergebnisse für EBK 1 der Verbrennungsversuche im Vergleich mit RFA und TKSE

	C _{wf} [Mass%]	Asche _{wf} [Mass%]	H _u [kJ/kg]
TKSE	82.44 ± 0.194	6.90 ± 0.257	31487 ± 51
wd RFA (AF)	82.25 ± 0.953	6.31 ± 0.041	32182 ± 102
ed RFA (AF)	82.16 ± 0.023	6.39 ± 0.085	32134 ± 80
STA	79.73 ± 2.5	6.14 ± 0.11	31048 ± 450

Tab. 12-20: Ergebnisse für PK 1 der Verbrennungsversuche im Vergleich mit RFA und TKSE

	C _{wf} [Mass%]	Asche _{wf} [Mass%]	H _u [kJ/kg]
TKSE	87.14 ± 0.165	0.76 ± 0.107	34207 ± 25
wd RFA (AF)	86.87 ± 0.347	0.43 ± 0.020	34748 ± 165
ed RFA (AF)	86.76 ± 0.415	0.46 ± 0.022	34718 ± 180
STA	81.81 ± 1.66	0.70 ± 0,08	33102 ± 1646

